

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА СВОЙСТВА КОНДЕНСАЦИОННЫХ
СТРУКТУР ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

E. Г. Дубяга, О. Г. Тараканов, А. А. Заплатин

Исследованию процесса конденсационного структурообразования в метастабильных растворах полимеров уделяется в настоящее время большое внимание [1].

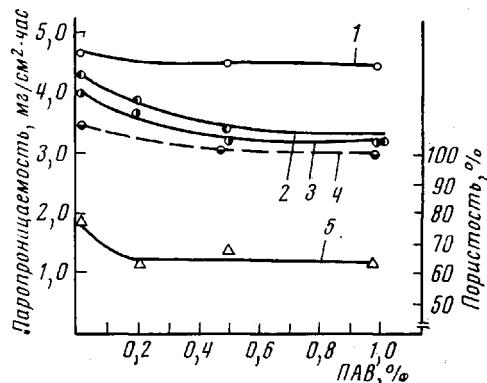
В данной работе показано влияние ПАВ на некоторые свойства микропористых конденсационных структур полиэфируретанов (пористость, паропроницаемость, физико-механические показатели).

Полиэфируретан (ПУ) синтезировали в среде ДМФ из сложного полиэфира адипиновой кислоты (десмофен-2001), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и этиленгликоля (ЭГ) в качестве удлинителя цепи. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии из полиэфира и ДФМДИ (соотношение NCO : OH = 4 : 1) получали полимер с концевыми изоцианатными группами, затем вводили удлинитель цепи ЭГ и реакцию поликонденсации проводили по достижении определенного молекулярного веса полимера. ДМФ подвергали очистке от влаги, диметиламина, муравьиной кислоты на цеолитах и ионообменных смолах. Полиэфир, ЭГ сушили под вакуумом до остаточного содержания влаги не более 0,02%. Микропористые конденсационные структуры ПУ получали из их 20%-ных растворов методом диффузионного обогащения стабильного раствора нерастворителем (30% ДМФ + 70% H₂O) [2]. Пленку раствора толщиной 1 мм выдерживали в осадительной смеси в течение 20 мин., затем промывали водой несколько часов для удаления остатков ДМФ и сушили при комнатной температуре. Паропроницаемость полученных конденсационных структур определяли по методике [3], пористость — по методике [4], а их физико-механические свойства (предел прочности при разрыве, относительное и остаточное удлинение) — на разрывной машине ZM-10. Поверхностное напряжение растворов ПУ определяли методом уравновешивания пластиники [5]. В качестве ПАВ применяли кремнийорганические блок-сополимеры полидиалкилсиликсанов и полиэфиров. ПАВ вводили в растворы ПУ при комнатной температуре, после чего растворы тщательно перемешивали и оставляли на сутки для удаления пузырьков воздуха.

На рис. 1—3 приведены результаты по влиянию ПАВ на паропроницаемость, пористость и физико-механические свойства конденсационных полиэфируретановых структур. Как видно из этих рисунков, введение ПАВ несколько снижает их паропроницаемость и пористость, но с другой стороны, повышаются физико-механические показатели при содержании ПАВ в пределах от 0 до 0,2%. Этот эффект проявляется преимущественно при повышенных температурах структурообразования (80°). ПАВ, концентрируясь в поверхностном слое раствора, образует монослой, который замедляет диффузию осадителя в глубь пленки раствора, способствуя, таким образом, созданию более мягких условий формирования конденсационной структуры, т. е. приводит к получению однородной более упорядоченной микропористой структуры. Таким образом, ПАВ, замедляя скорость диффузии воды в пленку раствора, способствует более медленному удалению растворителя из формирующейся конденсационной структуры. Это определяет более длительное сохранение подвижности макромолекул и их агрегатов и приводит к созданию плотной однородной конденсационной структуры с более высокими физико-механическими показателями. Максимальное проявление эффектов ПАВ при повышенных температурах может объясняться увеличением скорости формирования адсорбционных слоев ПАВ с ростом температуры. Снижение прочностных показателей микропористых пленок при концентрации ПАВ > 0,2% связано, по-видимому, с пластифицирующим действием. При низких концентрациях ПАВ в растворе ПУ объемная концентрация ПАВ значительно ниже, чем в поверхностном слое, и эффект пластификации невелик. Формирование же адсорбционных насыщенных слоев ПАВ на границе

раздела раствор ПУ — нерастворитель, влияющих на кинетику процесса диффузии нерастворителя в пленку раствора, происходит уже при довольно низких концентрациях ПАВ ($\sim 0,1\%$). Это может быть подтверждено результатами определения поверхностного натяжения в растворах ПУ в присутствии и отсутствие ПАВ (рис. 4). Как видно из рис. 4, уже при концентрации ПАВ 0,1% достигается предельное снижение поверхностного натяжения, свидетельствующее о создании насыщенного адсорбционного слоя.

Рис. 1. Зависимость паропроницаемости (1—4) и пористости (5) микропористых пленок, полученных из 20%-ного раствора ПУ, от концентрации ПАВ в растворе при температуре структурообразования 40 (1), 60 (2), 80 (3), 60 ($c_{\text{ПУ}} = 25\%$) (4) и 60° (5)



ционного слоя ПАВ. Эффекта повышения прочности пленок можно достичь при формировании их в осадительных смесях с меньшим содержанием воды (например, в смеси 50% ДМФ + 50% H_2O). При этом, естественно, замедляется процесс диффузии воды в раствор ПУ в силу уменьшающейся разницы в концентрациях воды в пленке и осадительной смеси. Но в этом случае будут существенно возрастать усадочные деформации при промывке и сушке пленок; к этому приводит длительное сохранение под-

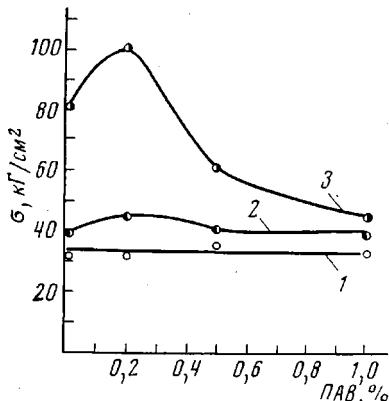


Рис. 2

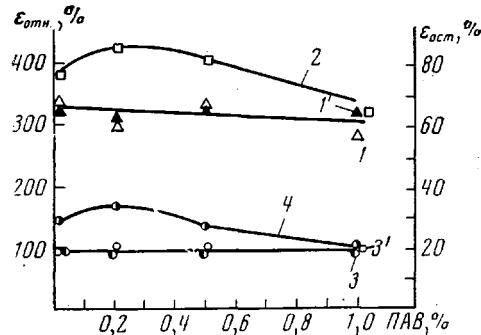


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость предела прочности при разрыве микропористых пленок от концентрации ПАВ при температуре структурообразования 40 (1), 60 (2) и 80° (3)

Рис. 3. Зависимость относительного $\varepsilon_{\text{отн}}$ (1, 2) и остаточного $\varepsilon_{\text{ост}}$ (3, 4) удлинения при разрыве микропористых пленок от концентрации ПАВ в исходном растворе ПУ при температуре структурообразования 40 (1, 3), 60 (1', 3') и 80° (2, 4)

вижности элементов конденсационной структуры при данных условиях формирования. Особенность эффекта ПАВ заключается в том, что, замедляя процесс диффузии воды вследствие формирования адсорбционного слоя, ПАВ предотвращают, по-видимому, взаимодействие элементов конденсационной структуры. Концентрация ПАВ, очевидно, должна быть оптимальной, достаточной для создания насыщенного адсорбционного

слоя на границе раздела раствор ПУ — осадительная смесь. Создание насыщенных слоев ПАВ может настолько снизить взаимодействие элементов конденсационной структуры, что прочность последней будет уменьшаться, что мы и наблюдали при повышенных концентрациях ПАВ. Эффект пластификации можно использовать для создания стабильной конденсационной полимерной структуры в тех случаях, когда очень высоки усадочные напряжения и деформации при сушке пленок. В этом случае не только снижаются усадочные явления при сушке, но также резко повышается паропроницаемость микропористых пленок. Так, например, при получении микропористых пленок из ПУ на основе полизифиров

с $M=3000-3500$ (по химической природе аналогичных десмофену-2001) в сравнительно жестких условиях конденсационного структурообразования (температура 20°) значения усадочных деформаций достигают 20% и более. Паропроницаемость пленок при этом $1,5-2,0 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{час}$.

Введение 1% ПАВ позволяет снизить усадочные деформации в 2 и более раза, а паропроницаемость пленок при этом повышается до $3,0-3,5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{час}$. Повышение паропроницаемости пленок из ПУ на основе сложных полизифиров с $M=3000-3500$ в присутствии 1% ПАВ можно объяснить следующим образом. Из растворов ПУ на основе полизифиров с $M=2000$ (рис. 1)

и без ПАВ вышеизложенным методом получали стабильные конденсационные полимерные структуры при всех исследованных температурах ($40-80^\circ$). Эти структуры устойчивы к действию сил капиллярной контракции, развивающихся при удалении остатков растворителя и осадителя из пор пленок. Эта стабильность структуры обусловливается наличием оптимального количества жестких сегментов в полимерной цепи. Известно, что в зависимости от степени жесткости полимерной цепи ПУ могут быть получены более или менее стабильные конденсационные структуры [6].

В тех случаях, когда жесткость полимерной цепи недостаточна (например, для ПУ на основе полизифиров с $M=3000-3500$ длина гибкого сегмента увеличивается почти вдвое) получается нестабильная конденсационная структура, характеризующаяся высокими усадочными напряжениями и деформациями при сушке. При этом основная часть пор «закрывается» и паропроницаемость такой высущенной пленки очень низка. Введение 1% ПАВ позволяет в этом случае резко снизить усадочные деформации, так как адсорбирующееся на поверхности элементов конденсационной структуры ПАВ снижает, по-видимому, взаимодействие между ними, т. е. усадочные напряжения, стабилизируя таким образом структуру. Паропроницаемость такой структуры остается высокой и после сушки, так как «закрытия» пор при отсутствии усадочных деформаций не происходит.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
2 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3100721; Пат. США 3214280; Пат. США 3214290; Яп. пат. 4383-73; Яп. пат. 4380-73.
2. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 145, 617, 1962; И. Я. Канторович-Шеломкова, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 25, 441, 1963; М. С. Остриков, А. В. Стрижакова, Н. А. Абатурова, И. Н. Влодавец, Коллоидн. ж., 29, 562, 1968.

3. Методы испытания обувных материалов и обуви, Гос. научно-технич. изд-во Мин-ва промтоваров ширпотреба, ч. 1, 1954.
4. О. А. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, Д. А. Фридрихсберг, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, ЛГУ, 1955.
5. К. В. Волкова, А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 34, 200, 1960.
6. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, М. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.

УДК 539.26 : 541.64

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА ТЕТРАФОРЭТИЛЕНА

*К. К. Чуйко, Ю. А. Зубов, М. А. Брук,
А. Д. Абкин*

Нами проведено сравнительное рентгенографическое исследование ПТФЭ, полученного радиационной полимеризацией монокристаллических и поликристаллических образцов тетрафорэтилена (ТФЭ). Методика выращивания монокристаллов ТФЭ описана в [1]. γ -Облучение образцов проводили при 77° К. Степень превращения достигала 15% для монокристаллических образцов и 4% — для поликристаллических. Полимер выделяли плавлением облученных образцов. Вклад пост-процессов — менее 0,5%. Полимер, полученный из поликристаллов (ПТФЭ-П) — порошкообразный, а полимер, выделенный из монокристалла (ПТФЭ-М), имел форму пластинок, размеры которых достигали 1,5 · 1,5 мм при толщине 0,2—0,3 мм. Рентгенограммы ПТФЭ-М (рисунок) и ПТФЭ-П получали в плоскокассетной камере на CuK_{α} -излучении при 23—25°, причем пластины ПТФЭ-М устанавливали перпендикулярно первичному пучку. Индицирование рентгенограмм показало, что в обоих случаях полимер кристаллизуется в гексагональной ячейке [2] и присутствуют только рефлексы 100, 110, 200. На рентгенограмме ПТФЭ-М указанные рефлексы располагаются на экваторе, что связано с *c*-осевой текстурой, причем ось *c* (направление молекулярных цепей) лежит в плоскости пластины. Резкие рефлексы на нулевой слоевой линии показывают, что проекции молекулярных цепей на плоскость, перпендикулярную оси *c*, образуют гексагональную решетку с хорошо выраженным дальним порядком в расположении центров молекул. Отсутствие четких рефлексов на других слоевых линиях объясняется или произвольным сдвигом макромолекул вдоль оси *c*, или различиями в их конформациях [3], так как диффузное распределение интенсивности вдоль 7-й и 8-й слоевых линий [4] указывает на одномерный характер дифракции. Рентгенограмма ПТФЭ-П характеризуется наличием дебаевских колец, что свидетельствует о хаотичном распределении кристаллитов по ориентациям в полимере. Несомненно, что в отдельных кристаллитах поликристаллического образца, как и в монокристалле, полимерные цепи имеют преимущественную ориентацию. Однако эта ориентация не проявляется на рентгенограмме как текстура вследствие того, что кристаллиты в поликристаллическом образце ТФЭ малы и расположены хаотично (см. вклейку к стр. 467).

Таким образом, нами впервые показано, что при радиационной полимеризации монокристаллов ТФЭ образуется ориентированный полимер, что в свою очередь является прямым доказательством ориентированного роста полимерных цепей в кристаллическом ТФЭ.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2 VIII 1974