

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРОУРЕТАНОВ

A. И. Агеев, О. И. Начинкин, И. Г. Рубан

Данные по концентрированным растворам полиуретанов немногочисленны [1, 2], а между тем знание свойств этих растворов важно для технологии формования волокон [3] и пленок [4]. В данной работе изучены реологические свойства растворов полиэфироуретана (ПЭУ) в различных растворителях в интервале концентраций 7–22%, в температурной области 10–50° (для ДМСО-растворов — в области 20–50°) и в интервале скоростей сдвига 10^{-4} – 10^3 сек $^{-1}$. По температурным зависимостям вязкости рассчитаны теплопты активации вязкого течения растворов ПЭУ.

ДМФ, ДМАА, ДМСО марки ч. обезвоживали осушителями и перегоняли в вакууме.

Для исследований использовали японский ПЭУ марки Е-6 на основе полиэтиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, удлинитель цепи — бутандиол. В отличие от ранее проведенных исследований [3, 5], растворы готовили из ПЭУ, пересажденного из реакционного сиропа, что привело к увеличению до 1,18 характеристической вязкости полимера (в ДМФ).

Концентрацию растворов определяли по весу пленки, полностью освобожденной от растворителя в процессе вакуум-сушки. Реологические исследования проводили на ротационном приборе Шведова и вискозиметре марки «Реостест».

Как показано ранее в [5] для ДМФ-растворов ПЭУ, в области, соответствующей $\sim 15\%$ -ной концентрации, наблюдается значительное структурирование растворов ПЭУ. Поэтому представляет интерес исследовать реологическое поведение растворов ПЭУ в других аprotонных растворителях с концентрацией менее и более 15%.

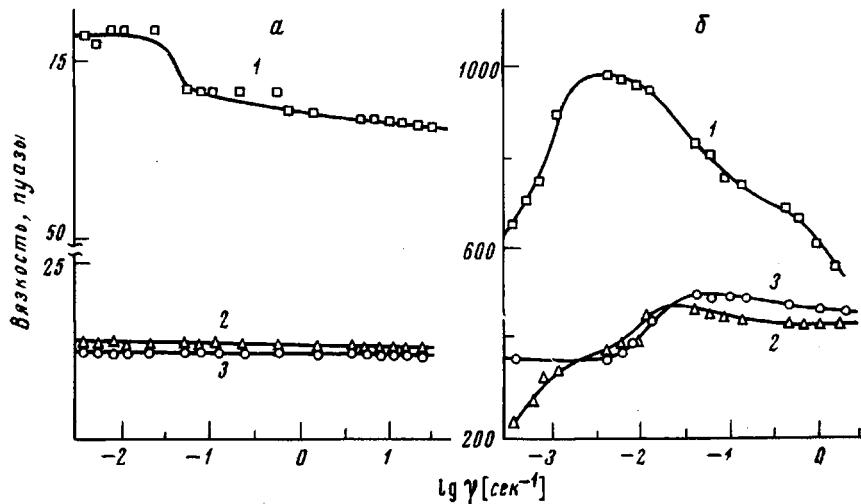


Рис. 1. Кривые течения 12- (а) и 20%-ных (б) растворов ПЭУ в ДМСО (1), ДМАА (2) и ДМФ (3) при 20°

На рис. 1, а представлены реологические кривые 12%-ных растворов ПЭУ в ДМФ, ДМАА и ДМСО, которые позволяют заключить, что при концентрациях растворов ПЭУ ниже 15% антикирропного эффекта не наблюдается. Анализ реологических кривых 20%-ных растворов ПЭУ в тех же растворителях (рис. 1, б) позволяет выделить на них, как и в случае 15%-ного раствора ПЭУ в ДМФ [5], два участка: область структури-

рования и область разрушения структуры. Как видно, появление антикотропного эффекта в определенной концентрационной области не зависит от характера растворителя и, вероятно, определяется специфическими свойствами ПЭУ (исключительная гибкость цепей и достаточно интенсивное межмолекулярное взаимодействие).

Влияние типа растворителя на характер течения растворов ПЭУ, имеющих концентрацию 15% и выше, проявляется лишь в том случае, если в растворах ДМФ и ДМАА максимум вязкости появляется при $\gamma = 0,04 \text{ сек}^{-1}$, а в растворах ДМСО при $\gamma = 0,004 \text{ сек}^{-1}$. Это, возможно, связано со склонностью молекул ДМСО к образованию ассоциатов [6], способствующих упорядочению макромолекул ПЭУ при крайне малых градиентах скорости сдвига.

Из рис. 2, на котором приведено влияние температуры на реологическое поведение 20%-ных растворов ПЭУ в ДМАА, видно, что момент появления антикотропного эффекта мало зависит от температуры, и с ее увеличением максимум вязкости, появляющийся почти при одной и той же скорости сдвига, постепенно сглаживается вследствие усиления теплового движения, разупорядочивающего структурные образования, возникающие при течении. По-видимому, при некоторой температуре антикотропный эффект вообще должен исчезнуть, но зафиксировать ее с достаточной точностью трудно, так как она лежит выше температуры начала деструкции цепей ПЭУ (60–70°).

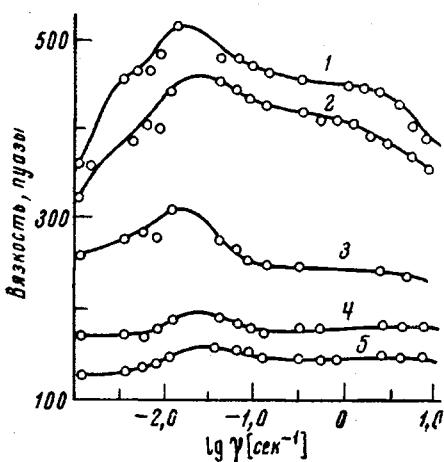


Рис. 2

Рис. 2. Влияние температуры на характер течения 20%-ных растворов ПЭУ в ДМАА:
1 — 11, 2 — 20, 3 — 29, 4 — 38, 5 — 47°

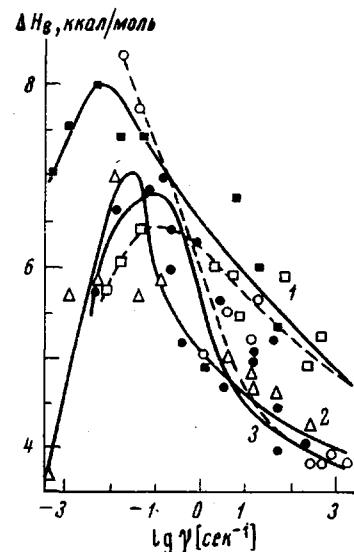


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость теплот активации вязкого течения ΔH_v растворов ПЭУ от скорости сдвига γ в температурном интервале 10–50° (для растворов ДМСО 20–50°): 1 — ДМСО, 2 — ДМАА, 3 — ДМФ. Сплошные кривые — 7- и 12%-ные, пунктир — 15, 20 и 22%-ные растворы ПЭУ в ДМФ, ДМАА и ДМСО

По температурным зависимостям вязкости растворов ПЭУ при различных скоростях сдвига рассчитаны теплоты активации вязкого течения (рис. 3). Их значения оказываются зависящими лишь от скорости сдвига и от типа растворителя и, начиная с определенной скорости сдвига, практически не зависят от концентрации раствора в интервале 7–22%.

Различие же при малых скоростях сдвига в теплотах активации вязкого течения растворов с концентрацией ПЭУ ниже 15% и растворов,

имеющих концентрацию 15% и выше, можно объяснить наложением антикотропного эффекта, появляющегося в случае течения растворов ПЭУ с $c = 15\%$ и выше.

Аномальное поведение растворов ПЭУ в различных растворителях объяснимо лишь исключительно высокой гибкостью низкомолекулярных олигоэфирных блоков в цепях ПЭУ, на которую ожидаемое дополнительное усилие межмолекулярного взаимодействия с увеличением доли полимера в растворе оказывает незначительное влияние. В этом проявляется специфика ПЭУ по сравнению с другими классами полимеров, впервые отмеченная Липатовым с сотр. [2]. Действительно, поскольку ПЭУ является достаточно гибкоцепным полимером [7], даже малоградиентное сдвиговое поле, создаваемое, в частности, в приборе Шведова, способствует разворачиванию полимерных цепей в потоке и, если раствор достаточно концентрированный, образованию временной физической сетки, фиксируемой главным образом водородными связями между цепями ПЭУ.

По-видимому, величина антикотропного эффекта может служить показателем гибкости цепей полимеров с достаточно интенсивным взаимодействием между макромолекулами, хотя подобный вывод требует исследований реологических свойств растворов и других видов гибкоцепных полимеров (алифатические полиамиды, полисилоксаны и т. д.) и даже других видов ПЭУ в пределах одного класса полиуретанов.

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института искусственного волокна

Поступила в редакцию
28 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Rinke, Chimia, 16, 93, 1962.
2. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 263.
3. О. И. Начинкин, И. Г. Рубан, Химич. волокна, 1973, № 3, 16.
4. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
5. О. И. Начинкин, А. И. Агеев, И. Г. Рубан, Высокомолек. соед., Б15, 520, 1973.
6. H. Schafer, K. Schafersnicht, Angew. Chemie, 72, 618, 1960.
7. В. Э. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.

УДК 541.64 : 542.953 : 547.23

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЯДИПИНАТА

Е. Г. Хрипков, Б. Б. Лавров, В. М. Харитонов,
Г. И. Кудрявцев

В последнее время характерен интенсивный рост исследований, посвященных проблеме синтеза полимеров в твердой фазе. Большинство публикаций в этой области относится к полимеризации непредельных соединений. Полученные в этих случаях кинетические закономерности отражают лишь общий характер процессов и не дают четкого представления об их механизме. Недостаточно изучена твердофазная поликонденсация полиамидообразующих мономеров, в частности гексаметилендиаммонийадипината (соль АГ) [1—6], несмотря на очевидный практический интерес, обусловленный применением этого мономера для крупнотоннажного производства найлона-66.