

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОЭФИРНОГО БЛОКА И ЕГО СТРОЕНИЯ НА ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН

*Непы шневский В. М., Самигуллин Ф. К., Наймарк Н. И.,
Гладкая М. А., Гладковский Г. А., Смирнова Т. Ф.*

В последнее время гидрофильные полиуретаны находят применение для получения синтетической кожи [1], пенополиуретанов, пленок [2], мембран, газовых фильтров [3] и других изделий. Одним из наиболее важных видов этого типа полимеров являются полиуретаны, содержащие оксиэтиленовые звенья (ОЭЗ). Введение ОЭЗ в состав полиуретанов обуславливает их высокие сорбционные характеристики [4, 5].

Цель настоящей работы — изучение влияния строения и ММ олигоэфирного блока на гидрофильность полизифиуретанмочевин (ПЭУМ).

ПЭУМ синтезировали в растворе ДМФ на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), полизифирдиолов, содержащих ОЭЗ, и гидразингидрата. В качестве полизифирдиолов нами использованы статистические сополимеры окисей этилена и пропилена молекулярных масс 1100, 1600, 2600, 3400, содержащие 70 мол.% ОЭЗ, полиоксиэтилендиолы молекулярных масс 1100, 1600, 2600, блок-сополимеры окисей этилена и пропилена, содержащие 70 мол.% ОЭЗ типа А—В—А и В—А—В, где А — блок из ОЭЗ и В — блок из оксипропиленовых звеньев. Полизифирдиолы последнего вида имели молекулярную массу 1000 и 1600. Содержание олигоэфирной части во всех видах ПЭУМ составляло 68–70 вес.%. Исследовали монолитные пленки, полученные из растворов ПЭУМ. Полиоксиэтилендиолы получали постепенным добавлением окиси этилена к раствору KOH в диэтилентригликоле при температуре $105 \pm 5^\circ$ и давлении до 4 ати. Статистические и блок-сополимеры окисей этилена и пропилена получали соответственно постепенным добавлением смеси окисей этилена и пропилена или поочередной подачей обоих компонентов в тех же условиях.

Щелочные продукты обрабатывали избытком катионита КУ-2-8-4с в водном или водно-метанольном растворе 2 час при 65° . После отделения катионита полизифиры сушили под вакуумом до содержания остаточной влаги менее 0,1%.

По всем показателям, кроме содержания гидроксильных групп и воды, полизифиры соответствовали ТУ-6-05-221-466-79. Гидразингидрат соответствовал ТУ-19503-74. МДИ применялся марки «Systanat MS» (ГДР).

ДМФ отвечал ГОСТ 20289-74 марки х.ч. и был дополнительно осущен цеолитами марки NaA.

Растворы ПЭУМ получали по методике, приведенной в работе [5], реакцией изоцианатного преполимера с гидразингидратом в среде ДМФ. Концентрация полизифиуретанмочевин в ДМФ составляла 18–23 вес.%, характеристическая вязкость ПЭУМ — 1,0–1,3 дж/с. Монолитные пленки получали из растворов ПЭУМ испарением ДМФ при 80° и атмосферном давлении, затем под вакуумом 5–10 тор.

Равновесное водопоглощение образцов пленок ПЭУМ размером 5×5 см, предварительно обезвоженных в экскаторе над концентрированной серной кислотой, определяли после сорбции ими воды из жидкой фазы при комнатной температуре в соответствии с кинетическими кривыми поглощения воды, примеры которых приведены в работе [5].

В соответствии с данными термомеханических измерений у всех образцов наблюдается два температурных перехода (таблица). Из этого следует, что все изученные образцы ПЭУМ имеют характерную для полиуретанов сегрегированную надмолекулярную структуру [6].

В области температур -40 — -20° происходит расстекловывание полизифирных T_{c1} , а в области выше 180° — уретанмочевинных микрообластей T_{c2} . С возрастанием ММ полизифира T_{c1} несколько понижается, T_{c2} существенно возрастает. Эти изменения могут быть обусловлены двумя причинами. При использовании в синтезе ПЭУМ полизифиров все более высокой ММ для сохранения постоянства весовых соотношений полизифирных и уретанмочевинных блоков изоцианатный преполимер необходимо синтезировать со все возрастающим соотношением групп NCO : OH (от 1,7 : 1 до 5,6 : 1). Увеличение указанного соотношения приводит к возрастанию в со-

ставе преполимсра непрореагировавшего с полиэфиром МДИ, что при удлинении преполимера гидразингидратом определяет рост длины уретанмочевинных блоков.

Таким образом, с увеличением ММ полиэфира возрастает величина как гибких, так и жестких блоков. Кроме того, с возрастанием ММ полиэфира, сопровождающимся увеличением соотношения групп NCO : OH, в жестком блоке возрастает соотношение мочевинных групп к уретановым

Температуры переходов и сорбционные характеристики ПЭУМ на основе олигоэфиров различных ММ и строения

Олигоэфир	ММ олигоэфира	T_{c_1}	T_{c_2}	Количество сорбированной воды в жидкой фазе	
		олигоэфирной части ПЭУМ, °C	уретанмочевинной части ПЭУМ, °C	вес. %	моль/моль ОЭЗ
Полиоксиэтилендиол	1100	-30	184	69	2,5
	1600	-30	200	80	2,8
	2600	-36	238	105	3,8
Статистический сополимер окисей этилена и пропилена, 70% мол.% ОЭЗ	1100	-30	190	54	3,0
	1600	-30	212	69	3,8
	2600	-30	227	93	5,1
	3400	-40	240	110	6,1
Блок-сополимер типа А – В – А, 70 мол.% ОЭЗ	1000	-28	197	39	2,1
	1600	-40	212	65	3,6
Блок-сополимер типа В – А – В, 70 мол.% ОЭЗ	1000	-22	200	63	3,3
	1600	-28	205	74	4,1

в пользу первых. Возрастание величины обоих типов блоков и возрастание вместе с этим доли мочевинных групп в составе жесткого блока приводит к понижению T_{c_1} и повышению T_{c_2} . Из изложенного следует, что полиэфирные микрообласти достаточно хорошо обособлены. Поскольку известно, что полиуретановые микрообласти практически гидрофобны [4], при рассмотрении данных по сорбции воды изученными полимерами можно считать, что вся вода сорбируется полиэфирной матрицей.

Обратимся к анализу данных по гидрофильности ПЭУМ (таблица). Внутри каждой серии водопоглощение непрерывно возрастает с увеличением ММ полиэфира. Наибольшей гидрофильностью, как и следовало ожидать, обладают образцы ПЭУМ, синтезированные на основе полиоксиэтилендиолов. Почти такой же гидрофильностью (при одинаковой ММ полиэфиров) обладают образцы ПЭУМ на основе блок-сополимеров с внутренним расположением блока на ОЭЗ. Более низкой гидрофильностью обладают ПЭУМ, полученные с использованием блок-сополимеров с наружным расположением блоков из ОЭЗ. Промежуточным значением гидрофильности обладают образцы на основе статистических сополимеров окисей этилена и пропилена.

Таким образом, гидрофильность ПЭУМ зависит от содержания ОЭЗ в полиэфире, их расположения и ММ полиэфира. Чтобы объяснить зависимость гидрофильности от двух последних параметров, необходимо принять во внимание, что вокруг уретанмочевинных микрообластей существует плотноупакованный и обладающий более низкой подвижностью полиэфирный слой, сорбционная способность которого существенно ниже, чем у основной массы полиэфирной матрицы [6]. С увеличением ММ полиэфира доля этого плотноупакованного слоя по отношению к общей массе полиэфира в полимере уменьшается, что и является причиной возрастания гидрофильности. У образцов ПЭУМ на основе блок-сополимеров с внешним расположением блоков из оксипропиленовых звеньев ОЭЗ расположены вне пределов плотноупакованного полиэфирного слоя. Поэтому гидрофиль-

ность этих ПЭУМ почти такая же, как ПЭУМ на основе полиоксиэтилендиолов. У образцов ПЭУМ на основе статистических сополимеров часть ОЭЗ попадает в этот слой, что приводит к некоторому понижению гидрофильности полимера.

У образцов ПЭУМ на основе блок-сополимеров с наружным расположением блоков из ОЭЗ в плотноупакованный слой попадает наибольшая (по сравнению с другими сериями ПЭУМ) часть ОЭЗ. Эти образцы облашают наимизшей гидрофильностью из всех изученных серий ПЭУМ.

Авторы, изучавшие гидратацию ОЭЗ в полиоксиэтилендиолах водой, показали, что эфирный кислород гидратируется двумя молекулами воды [7]. Последующие порции сорбированной воды оказываются уже слабосвязанными, кристаллизующимися при охлаждении системы.

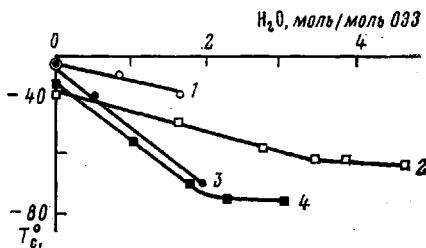
В работе [5] показано, что в ПЭУМ на основе смесей полиоксиэтилендиола с полиоксипропилендиолом с $M=1600$ и одного полиоксиэтилендиола того же вида при сорбции воды из жидкой фазы количество гидратированной воды составляет также около двух молекул на одно ОЭЗ.

В изученных нами сериях образцов гидратированная вода тоже составляет примерно две-три молекулы воды на одно ОЭЗ, что прямо доказывается результатами изучения зависимости температуры стеклования полииэфирных микрообластей ПЭУМ (T_{ci}) от количества сорбированной воды (рисунок). До содержания воды две-три молекулы на ОЭЗ с повышением ее количества T_{ci} линейно понижается. Это соответствует правилу Журкова о зависимости T_{ci} от молекулярной концентрации пластификатора, образующего водородные связи с полярным полимером [8]. Дополнительно поглощенные порции воды оказываются слабосвязанными с полимером, и T_{ci} перестает зависеть от содержания воды. Интересно отметить, что наклон кривых на рисунке строго одинаков для каждого вида ПЭУМ. У ПЭУМ на основе полиоксиэтилендиола наклон выражен сильнее, что, очевидно, объясняется более высокой концентрацией центров сорбции в этом случае.

Поскольку в изученных нами сериях образцов и в работе [5] гидратированная вода составляет не менее двух молекул на одно ОЭЗ, можно утверждать, что в исследованных образцах ПЭУМ гидратированная вода проникает в плотноупакованный полииэфирный слой, т. е. распределяется по объему полииэфирной матрицы равномерно. Разобранное выше влияние плотноупакованного слоя полииэфирной матрицы на гидрофильность ПЭУМ проявляется на сорбции слабосвязанной воды.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20 XI 1979



Зависимость T_{ci} ПЭУМ от количества сорбированной ими воды. ПЭУМ на основе статистического сополимера оксиэтилена и пропилена (1, 2) и полиоксиэтилендиола (3, 4). ММ олигоэфиров: 1100 (1, 3), 3400 (2), 2600 (4)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. I. Dye, Pat. USA 3663266, 1972.
2. E. C. A. Schwarz, Pat. USA 3661860, 1972.
3. D. E. Hudgin, E. A. Blair, Pat. USA 3821136, 1974.
4. J. L. Illinger, N. S. Schneider, F. E. Karacz, Permeability of Plastic, Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids, ed. N. B. Hopfenberg, New York — London, 1974, p. 183.
5. В. М. Непышневский, Ф. К. Самигуллин, А. П. Кафенгауз, М. А. Гладкая, Г. М. Палюткин, Г. А. Гладковский, В. С. Лебедев, Коллоид. ж., 41, 258, 1979.

6. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
7. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, В. Д. Овчаренко, Коллоид. ж., 39, 30, 1977.
8. С. Н. Журков, Труды I и II Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.

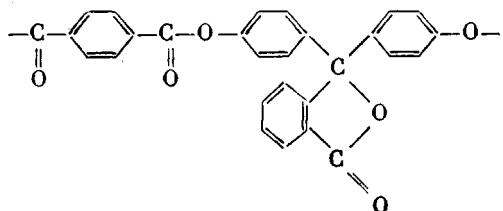
УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2

*Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С.-С. А.,
Журавлева И. В., Виноградов А. В., Мамаашвили Г. В.,
Комарова Л. И., Зюзина Г. Ф.*

Свойства наполненных антифрикционных пластмасс в значительной степени зависят как от природы полимерного связующего и наполнителя, так и от процессов, протекающих в них при переработке и эксплуатации [1]. В связи с тем что антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы в этих условиях подвержены воздействию высоких температур и кислорода воздуха, представляется целесообразным исследовать процесс их термоокислительной деструкции.

Исследовали наполненные полимерные системы на основе полиарилата Ф-2 ($M=64\ 000$)



и наполнителей: дисульфида молибдена (75 вес. %), меди (50 вес. %) и смеси дисульфида молибдена и меди (55 и 20 вес. % соответственно).

Термоокислительную деструкцию исследовали ампульным методом. В ампулу помещали навеску образца, откачивали до 10^{-3} тор, заполняли кислородом, запаивали, помещали в термоблок, предварительно нагретый до заданной температуры, и нагревали в течение 60 мин. Предварительно было установлено, что количество кислорода, необходимое для окисления, составляет 2,2 моль/осново-моль полимера, так как при дальнейшем увеличении содержания кислорода скорость образования продуктов термоокисления оставалась постоянной. Газообразные продукты анализировали на хроматографе «Цвет-4». Полученные данные усреднены по пяти параллельным измерениям; разброс не превышает $\pm 5\%$. Газ-носитель — аргон, колонка — активированный уголь СКTH-1. ИК-спектры нанесенных на КВг продуктов деструкции снимали на спектрофотометре UR-20.

Исходя из известных данных, касающихся термоокислительной деструкции полимеров, можно полагать, что при термоокислении полиарилата Ф-2 могут протекать химические процессы, включающие образование и распад гидроперекисей [2], перегруппировки, аналогичные перегруппировке Фриса [3], разрыв цепи по сложноэфирной связи и разрушение лактонного цикла [4], распад концевых макрорадикалов по схеме [5]

