

8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 62.  
 9. Жбанков Р. Г., Марунов Р. М., Иванова Н. В., Шишко А. М. Спектроскопия хлопка. М.: Наука, 1976, с. 102.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
3.VIII.1983

УДК 541.64:542.938

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ ОТ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРНОГО ФРАГМЕНТА

*Хлысталова Т. К., Тараканов О. Г., Кафенгауз И. М.,  
Заплатин А. А., Непышиневский В. М.*

Объектом исследования данной работы являлся ряд полизифуретанов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата. В качестве полизифирного фрагмента были использованы полизтиленгликольадипинат (ПЭГА), полизиленбутиленгликольадипинат (ПЭБГА), полибутиленгликольадипинат (ПБГА), полигексаметиленгликольадипинат (ПГГА), полиоксиэтиленгликоль (ПОЭГ), полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) и полизифиры угольной кислоты — поликарбонаты на основе триэтиленглиоля (ПК-ТЭГ) и 1,6-гександиола (ПК-ГД).

Термогидролитическую деструкцию полизифуретанов (ПЭУ) проводили при 30 и 70° и относительной влажности 98%. Гидролитическую устойчивость оценивали по скорости изменения физико-механических показателей пленок в процессе деструкции. Первичные концевые аминогруппы определяли фотометрическим методом, основанным на реакции первичных концевых аминогрупп с 4-диметиламино-*n*-бензальдегидом с образованием окрашенной соли основания Шиффа с максимальным поглощением в области 435 нм [1].

Проведенные исследования показали, что по устойчивости к гидролизу полизифиры располагаются в следующем порядке: ПЭГА < ПЭБГА < ПБГА < ПГГА < ПК-ТЭГ < ПК-ГД (табл. 1).

Известно, что полизифиры угольной кислоты гидролитически более устойчивы, чем сложные полизифиры адипиновой кислоты [2], так как сложноэфирная связь легче гидролизуется, чем карбонатная. Преимущество карбонатных связей заключается в том, что они не образуют при гидролизе свободных карбоксильных групп, катализирующих гидролиз ПЭУ.

Устойчивость к гидролизу сложных полизифиров адипиновой кислоты возрастает с увеличением концентрации метиленовых мостиков между сложноэфирными группами (табл. 1). Следует обратить внимание на тот факт, что эффективная константа скорости гидролиза сложного полизифира в щелочной среде выше, чем в кислотной.

Таблица 1

Значения эффективной константы скорости гидролиза сложных полизифиров в катализитических средах

Полизифир (M=2000)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$		Полизифир (M=2000)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	
	0,01 н. KOH, 30°	0,1 н. HCl, 50°		0,01 н. KOH, 30°	0,1 н. HCl, 50°
ПЭГА	39	6,5	ПГГА	8	1,5
ПЭБГА	37	5,2	ПК-ТЭГ	—	0,14
ПБГА	14	2,1	ПК-ГД	—	0,01

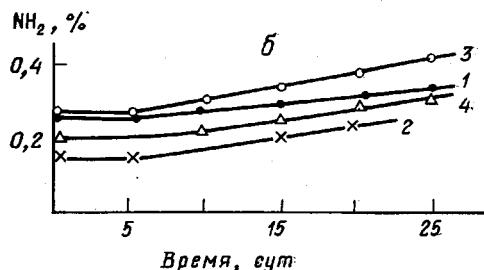
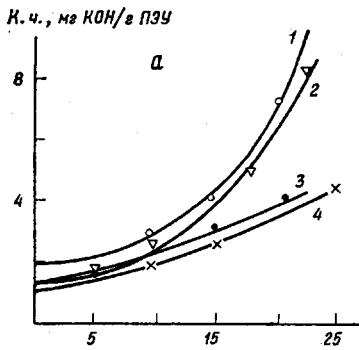


Рис. 1

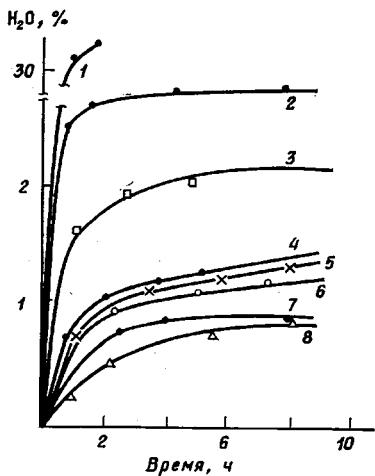


Рис. 2

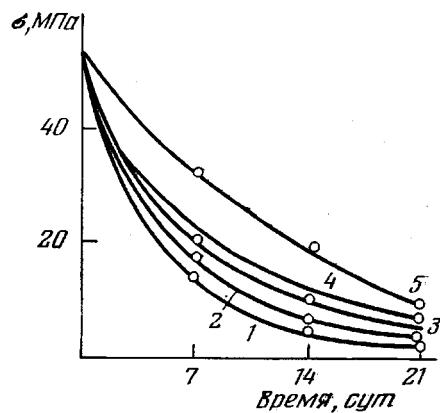


Рис. 3

Рис. 1. Изменение кислотного числа (к.ч.) (а) и накопления аминогрупп (б) в процессе гидролиза ПЭУ на основе ПЭГА (1), ПЭБГА (2), ПБГА (3) и ПГГА (4)

Рис. 2. Сорбция воды при комнатной температуре полиэфируетанами на основе ПОЭГ (1), ПОПГ (2), ПК-ТЭГ (3), ПЭГА (4), ПЭБГА (5), ПБГА (6), ПГГА (7) и ПК-ГД (8)

Рис. 3. Изменение предельного напряжения при разрыве в процессе гидролиза ПЭУ на основе ПЭГА (1), ПЭГА+10% ПК-ГД (2), ПЭГА+20% ПК-ГД (3), ПЭГА+30% ПК-ГД (4), ПЭГА+40% ПК-ГД (5)

На основе исследованных нами полиэфиров были синтезированы ПЭУ, которые по своей устойчивости к гидролизу располагаются в следующей последовательности: ПЭУ–ПЭГА < ПЭУ–ПЭБГА < ПЭУ–ПБГА < ПЭУ–ПОЭГ < ПЭУ–ПК-ТЭГ < ПЭУ–ПОПГ < ПЭУ–ПГГА < ПЭУ–ПК-ГД (табл. 2). Процесс гидролиза ПЭУ на основе сложных полиэфиров адипиновой кислоты сопровождается увеличением кислотности (рис. 1, а).

Согласно лит. данным [3], простые эфирные связи гидролитически устойчивы по сравнению с уретановыми, мочевинными, биуретовыми, аллофанатными, сложноэфирными связями. Однако в приведенном ряду по устойчивости к гидролизу ПЭУ на основе ПОЭГ занял среднее место. Очевидно, в данном случае более низкая, чем предполагалось, гидролитическая устойчивость ПЭУ связана с высокой гидрофильностью ПЭУ на основе ПОЭГ.

Из анализа кинетических кривых сорбции воды, проведенной в атмосфере 100%-ной влажности, следует (рис. 2), что ПЭУ сравнительно быстро сорбируют воду; так, пленки толщиной 0,01 см за 4 ч при комнатной температуре почти полностью насыщаются парами воды. По сте-

Таблица 2

## Изменение предельного напряжения при разрыве в процессе гидролиза полиэфируретановых пленок при 30° и 98%-ной относительной влажности

Полиэфир в составе ПЭУ	$\sigma_0$ , МПа (исходное)	$\sigma_t/\sigma_0$ (%) при времени испытания, сут				
		56	112	168	280	336
ПЭГА	50	90	36	10	—	—
ПЭБГА	52	96	79	48	7	—
ПБГА	52	96	90	83	62	48
ПГГА	52	98	96	94	88	87
ПК-ТЭГ	35	100	100	99	80	71
ПК-ГД	42	100	100	99	98	98
ПОПГ	32	103	106	106	97	84
ПОЭГ	36	131	142	131	77	58

ции сорбции воды полимеры располагаются в следующий ряд: ПЭУ-ПК-ГД < ПЭУ-ПГГА < ПЭУ-ПБГА < ПЭУ-ПЭБГА < ПЭУ-ПЭГА < ПЭУ-ПК-ТЭГ < ПЭУ-ПОПГ < ПЭУ-ПОЭГ. Полиэфируретан на основе ПОЭГ в течение 1 сут сорбирует больше 50% влаги. Эта способность сорбировать воду приводит к созданию напряжений, появляющихся в образце вследствие набухания. Более напряженные связи легче подвергаются разрушению под действием различных факторов, в частности гидролиза. Поэтому ПЭУ на основе ПОЭГ оказался менее устойчивым, чем сам полиэфир. ПЭУ на основе ПГГА и ПК-ГД вследствие большой степени кристалличности поглощают меньше воды и обладают большей гидролитической устойчивостью (рис. 2).

Наряду со сложноэфирными в ПЭУ гидролизуются также уретановые группы [4]. Вопрос об устойчивости уретановых групп остается открытым. Рейган и Фриш [4] на примере ПЭУ на основе полибутиленгликоля, толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандизоцианата показали, что уретановые группы гидролизуются во влажных условиях при 150°. Но в данном случае неясно, какой вид деструкции преобладает: термоокисление или гидролиз. Авторы работы [5] изучали гидролиз эластомеров при 100° в кипящей воде. Ими было установлено, что при наличии в ПЭУ сложноэфирных групп уретановые группы не подвергаются гидролизу. Этот вывод сделан на основании ИК-спектрального анализа.

Нами была предпринята попытка исследовать ИК-спектрометрическим методом кинетику разрушения уретановых групп в процессе гидролиза. Однако этот метод оказался недостаточно чувствительным, поскольку слабо проявлялись полосы свободных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$ , характеризующих гидролиз уретана. Для изучения кинетики разрушения уретановых групп мы использовали фотометрический метод. Результаты испытаний показали, что в ПЭУ образуются первичные концевые аминогруппы, концентрация которых в процессе гидролиза увеличивается, т. е. гидролиз ПЭУ происходит как по сложноэфирным, так и по уретановым группам, причем скорость разрушения сложноэфирных связей выше, чем уретановых. Зависимости скорости гидролиза уретановых групп от гликольной составляющей ПЭУ не было обнаружено (рис. 1, б).

Поскольку гидролитическая устойчивость ПЭУ в большей степени зависит от полиэфирного фрагмента, для увеличения гидролитической устойчивости ПЭУ на сложном полиэфире адипиновой кислоты былведен поликарбонат. Как показали испытания, гидролитическая устойчивость ПЭУ при этом заметно повысилась (рис. 3).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975, с. 147.
2. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967, с. 239.
3. Shollenberger C. S., Stewart F. D. Angew. Makromolek. Chem., 1973, № 4, p. 413.
4. Reegan S. L., Frisch K. C. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 5, № 16, p. 2733.
5. Старосельская С. Н., Волков В. П., Герега Б. Ф. В кн.: Свойства и применение уретановых эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981, т. 5, с. 20.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
11.VIII.1983