

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В. Препартивная химия пиролиевых солей. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972.
2. Бельский И. Ф., Дорофеенко Г. М., Простаков Н. С., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И. Гетероциклы в органическом синтезе. Киев: Техника, 1970, с. 108.
3. Панов В. Б., Нехорошев Н. В., Охлобыстин О. Ю. Докл. АН ССР, 1978, т. 243, № 2, с. 372.
4. Физика электролитов / Под ред. Хладик Дж. М.: Мир, 1978, с. 425.
5. Braun D. Angew. Chemie, 1961, B. 73, № 1, S. 197.
6. Braun D. Makromolek. Chem., 1959, B. 30, № 1, S. 85.
7. Берберова Н. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1980.
8. Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Богилло В. И., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Грагеров И. П., Охлобыстин О. Ю. Ж. орган. химии, 1979, т. 15, № 10, с. 2246.

Северо-Осетинский государственный
университет им. К. Л. Хетагурова

Поступила в редакцию:
14.IX.1983:

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ БЛОЧНЫЙ ПОЛИУРЕТАН – ДИМЕТИЛФТАЛАТ

Петъков В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С.

Данная работа является частью исследования модификации свойств блочного полиуретана путем смешения его с другими полимерами и пластификации и посвящена калориметрическому изучению фазового состава системы блочный полиуретан (БПУ) – диметилфталат (ДМФ).

БПУ марки ТПУ-14МЭ (ТУ 6-05-221-526-80) получали сополимеризацией в масле 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), 1,4-бутиленгликоля (БГ) и олигоэтиленбутиленгликольадипината (ОЭБА) с $M=2200$, взятых в мольном отношении 4:3:1 соответственно. Элементный анализ БПУ: найдено, %: С 61,9; Н 7,0; Н 3,4; О 27,7; вычислено, %: С 61,5; Н 6,9; Н 3,2; О 28,4. ДМФ марки ч. дополнительно очищали по методике [1], фракционировали в вакуумной колонке при 2,67 кПа и отбирали фракцию, кипевшую при 435 К. Эта фракция имела при 293 К плотность 1189,3 кг·м⁻³, показатель преломления n_D^{20} 1,5158, что соответствовало надежным литературным данным [2].

Образцы системы, содержащие до 25 вес.-% пластификатора, готовили смешением компонентов в пластографе Брабендора при 473 К. Образцы композиций, содержащие более 25 вес.-% ДМФ, готовили смешением компонентов и выдерживали смеси в термостате при 470 К в течение 4–6 ч.

Теплоемкость C_p° в области 80–330 К изучали в вакуумном адиабатическом калориметре [3] с погрешностью 0,5%. Прибор и методика ДТА описаны в работе [4]. Масса образцов в опытах по ДТА составляла (5–8) · 10⁻⁴ кг, скорость нагревания 0,055 К·с⁻¹.

На кривых $C_p^\circ=f(T)$ и ДТА (рис. 1 и 2) исходного БПУ отчетливо проявляются две области расстеклования (225–250 и 310–325 К), что обусловлено гетерогенностью данного блок-сополимера [5, 6]. T_c фазы мягких блоков, образованных участками цепей ОЭБА, составляла 237 К; T_c фазы жестких уретановых блоков, образованных БГ и МДИ, 320 К. В области 450–520 К на кривой ДТА исходного БПУ обнаружены еще два эндотермических эффекта с максимумами при 470 и 506 К. Для выяснения природы этих аномалий было изучено влияние на них термической предыстории образцов полимера. Для образца БПУ, полученного

охлаждением расплава сополимера от 480 до 80 К со скоростью $0,5 \text{ К}\cdot\text{s}^{-1}$, на кривой ДТА (рис. 1, кривая 2) снова проявляются две области расстекловывания ($T_{c1}=237$, $T_{c2}=320$ К), причем эндотермический эффект для фазы жестких блоков увеличен по сравнению с соответствующим эффектом для исходного образца. Однако эндотермический эффект при 470 К не был обнаружен. Значит, в результате закалки БПУ, нагреветого до 480 К, по кинетическим причинам в нем жесткие блоки не закристаллизовывались. Следовательно, эндотермическая аномалия при 470 К обусловлена плавлением фазы кристаллических жестких блоков. Температура этого перехода $T_{пл}=470$ К близка к $T_{пл}$ жестких блоков в блочных полиуретанах аналогичного строения [5, 7].

На кривой ДТА (рис. 1, кривая 3) образца БПУ, полученного охлаждением расплава сополимера от 515 (температуры окончания второго эндотермического эффекта) до 80 К со скоростью $0,5 \text{ К}\cdot\text{s}^{-1}$, проявляются одна область расстекловывания ($T_c=249$ К), кристаллизация и плавление ($T_{пл}=410$ К). Такая картина характерна для гомогенных блок-сополимеров, проявляющих единственные T_c и $T_{пл}$, величины которых имеют промежуточные значения между T_c и $T_{пл}$ исходных гомополимеров [8]. Это соответствует тому, что эндотермический эффект при 506 К обусловлен смешением жидких фаз мягких и жестких блоков, известным для блочных полиуретанов как процесс термической гомогенизации [9, 10].

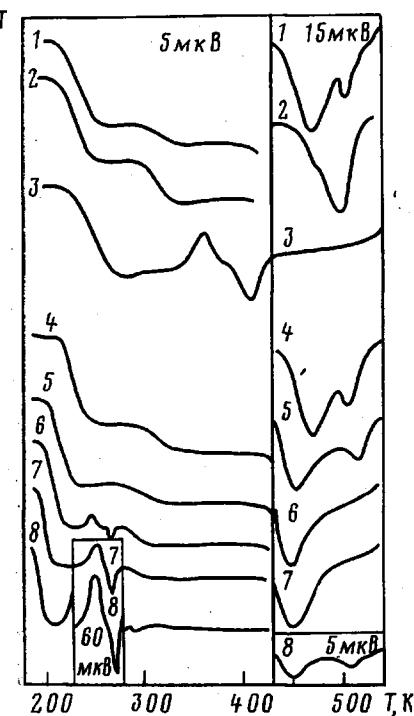
Термодинамические свойства ДМФ подробно изучены в работе [11]. На кривой ДТА в области 150–520 К проявляются расстекловывание ($T_c=194$ К), кристаллизация переохлажденной жидкости и последующее плавление ($T_{пл}=274$ К).

На кривых ДТА (рис. 1) смесей БПУ – ДМФ, содержащих менее 28,5 вес.% пластификатора, проявляются лишь те аномалии, которые присущи исходному БПУ, а именно расстекловование аморфных фаз мягких и жестких блоков, плавление кристаллических жестких блоков и смешение жидких фаз мягких и жестких блоков. При введении ДМФ в БПУ первые порции пластификатора (до 12 вес.%) преимущественно растворяются в аморфной фазе мягких блоков, снижая T_c на 12 К, и не оказывают влияния на T_c и $T_{пл}$ фаз жестких блоков. Дальнейшее введение ДМФ в смесь до 28,5 вес.% приводит к

Рис. 1. Кривые ДТА блочного полиуретана (1–3) и его смесей с ДМФ, содержащих 4,7 (4); 25,0 (5); 36,3 (6); 57,2 (7) и 92,5 вес.% ДМФ (8)

снижению T_c и $T_{пл}$ фаз уретановых блоков на 28 и 20 К соответственно и к снижению T_c фазы мягких блоков на 10 К, что объясняется преимущественным растворением ДМФ в фазе аморфных жестких блоков.

При содержании ДМФ в смеси, превышающем 28,5 вес.%, наряду с описанными выше аномалиями проявляются кристаллизация и плавление индивидуального пластификатора (его избыток над растворимостью в БПУ). Для композиций с концентрацией ДМФ выше 28,5 вес.% харак-



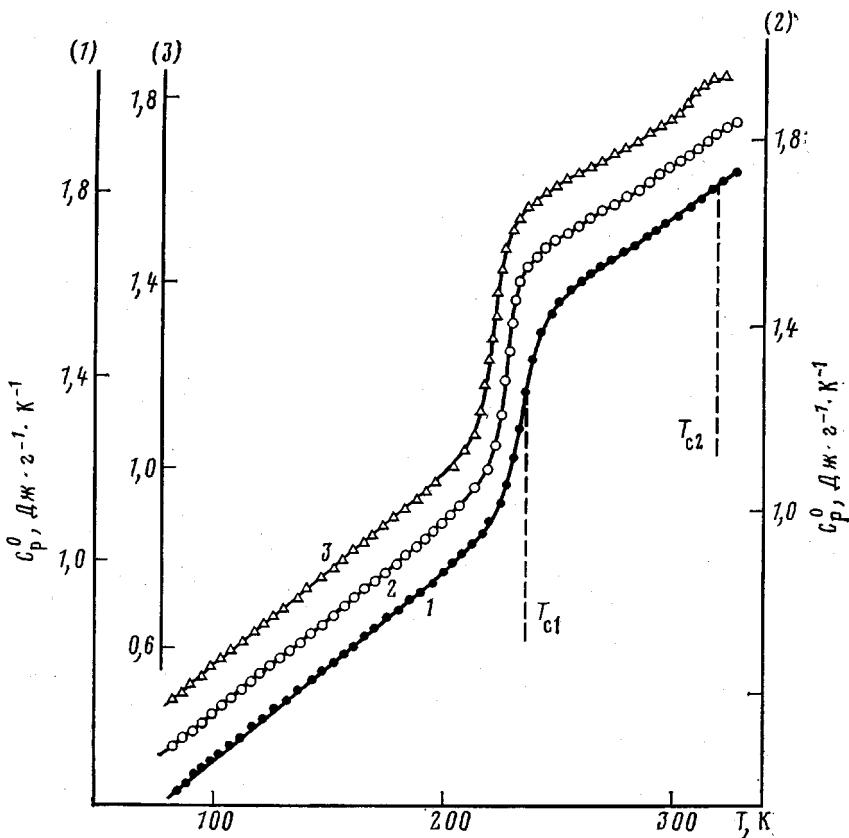


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости БПУ (1) и его смесей с 10 (2) и 20 вес.% ДМФ (3)

терны единая область расстекловывания раствора ДМФ в мягких блоках и индивидуального ДМФ, постоянство T_c и $T_{пл}$ фаз жестких блоков БПУ (рис. 1 и 3).

Общую растворимость ДМФ в БПУ определяли несколькими методами: во-первых, при концентрации ДМФ в смеси, отвечающей растворимости его в сополимере, наблюдаются четкие изломы концентрационных зависимостей T_c и $T_{пл}$ жестких блоков БПУ; во-вторых, значение растворимости равно содержанию ДМФ в системе, средней между содержанием его в двух близких по составу композициях, в одной из которых происходит кристаллизация и плавление индивидуального пластификатора, а в другой:

**Температуры переходов и энталпия плавления ДМФ
в образцах смесей БПУ – ДМФ ***

Содержание ДМФ в смеси, вес.%	T_{c1}	T_{c2}	$T_{пл}$	$\Delta H_{пл}^{\circ}$, Дж·(г смеси) ⁻¹
10,0	230	322	–	–
25,0	218	300	–	–
31,3	215	290	267,3	2,356
68,1	201	292	267,9	34,43
85,3	197	291	273,7	49,48

* T_{c1} и T_{c2} — температуры стеклования (К) раствора ДМФ в мягких и жестких блоках БПУ; $T_{пл}$ — температура плавления (К) фазы кристаллов ДМФ; $\Delta H_{пл}^{\circ}$ — энталпия плавления массы избытка ДМФ над его растворимостью в БПУ (средний результат по двум измерениям).

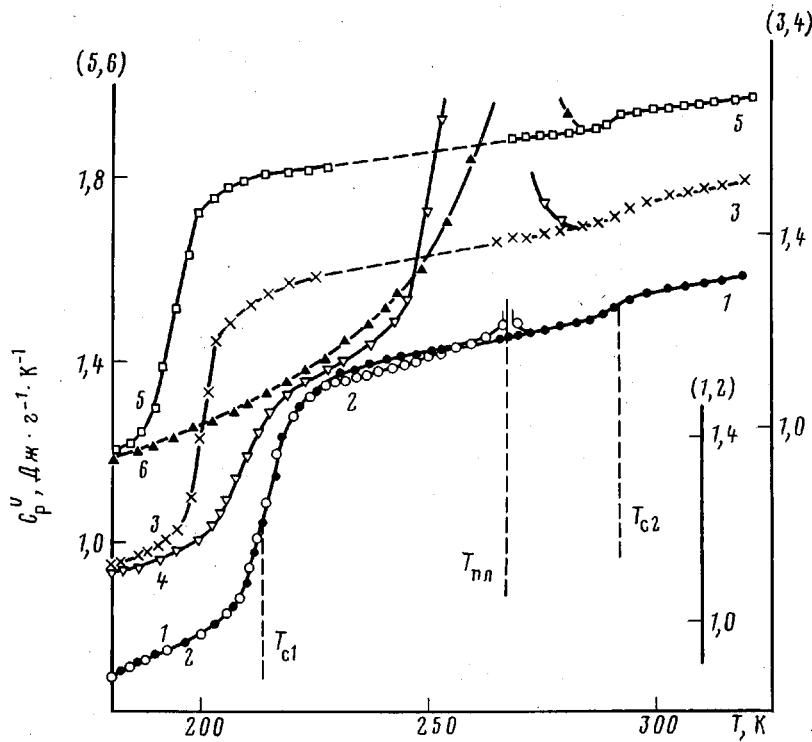


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости смесей БПУ с 31,3 (1, 2); 68,1 (3, 4) и 85,3 (5, 6) вес.% ДМФ: 1, 3, 5 – полностью аморфные смеси; 2, 4, 6 – избыток ДМФ закристаллизован

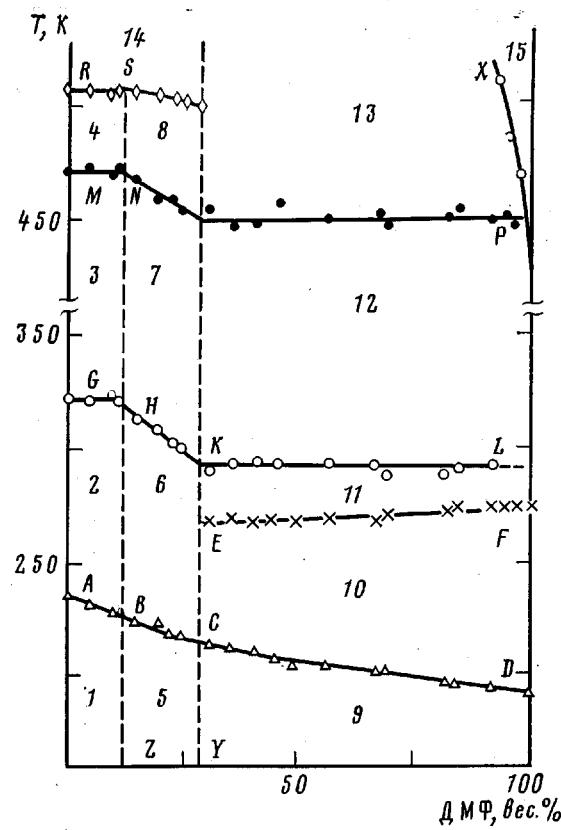


Рис. 4. Диаграмма состояния системы БПУ – ДМФ (пояснения в тексте)

эти переходы отсутствуют; в-третьих, расчет растворимости пластификатора в полимере был сделан исходя из значений энталпии плавления массы ДМФ, закристаллизовавшейся в системе [12]. Результаты этих расчетов и исходные данные для них представлены в таблице. Все три метода дали близкие результаты для растворимости ДМФ в БПУ, которая составляла $28,5 \pm 1,2$ вес. %.

По результатам физико-химического анализа смесей БПУ – ДМФ построена их диаграмма состояния (рис. 4). На диаграмме *ABC* – линия стеклования раствора ДМФ в мягких блоках БПУ, *CD* – линия стеклования указанного раствора и индивидуального ДМФ, *EF* – линия плавления фазы индивидуального ДМФ, *GH* – линия стеклования аморфных жестких блоков БПУ (без пластификатора), *HKL* – линия стеклования растворов ДМФ в аморфных жестких блоках, *MNOP* – линия плавления кристаллических жестких блоков БПУ, *RST* и *PX* – линии смешения жидких растворов ДМФ в гомогенном БПУ и БПУ в ДМФ соответственно, *ZS* – линия, разделяющая области растворов ДМФ в мягких блоках БПУ и смесей этих растворов с растворами в жестких блоках БПУ, *YT* – линия равновесия указанных растворов с фазой индивидуального ДМФ (точнее, сильно разбавленного раствора БПУ в ДМФ).

Области 1–4 диаграммы соответствуют раствору ДМФ в фазе мягких блоков (аморфных), а также кристаллической (кроме области 4) и аморфной фазам жестких блоков БПУ.

В областях 5–8 наряду с аморфными растворами ДМФ в фазе мягких и жестких блоков существуют кристаллические жесткие блоки (кроме области 8). В областях 9–12 к фазам областей 5–8 добавляется фаза индивидуального ДМФ (стеклообразного или кристаллического в зависимости от термической предыстории образца в областях 9 и 10; жидкого – в областях 11 и 12). Область 13 – жидкие растворы компонентов¹. Области 14 и 15 однофазны и представляют собой соответственно раствор ДМФ в БПУ и раствор БПУ в ДМФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
2. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982, с. 80.
3. Лебедев Б. В., Литагов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, вып. 7, с. 88.
5. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 66, 372.
6. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Бюиста Дж. М. М.: Химия, 1982, с. 41.
7. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979, с. 136.
8. Тейтельбаум Б. Я., Ягфарова Т. А. В кн.: Тез. докл. VII науч. семинара по термич. анализу. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1981, с. 5.
9. Wilkes G. L., Bagrodia S., Humphries W., Wildnauer R. J. Polymer Sci. C, 1975, v. 13, № 6, p. 321.
10. Teitelbaum B. Ya., Yagfarova T. A. J. Thermal. Anal., 1981, v. 22, № 1, p. 67.
11. Мартыненко Л. Я., Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Маслова В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 841.
12. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Шейман М. С., Овчинников Ю. В., Каржин Н. В., Зарудаева С. С. В кн.: Тр. по химии и хим. технологий. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1972, вып. 2, с. 98.

Научно-исследовательский
институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
24.IX.1983

¹ Разрыв кривой смешения жидких растворов обусловлен деструкцией БПУ выше 520 К.