УДК 541.64 : 536.6

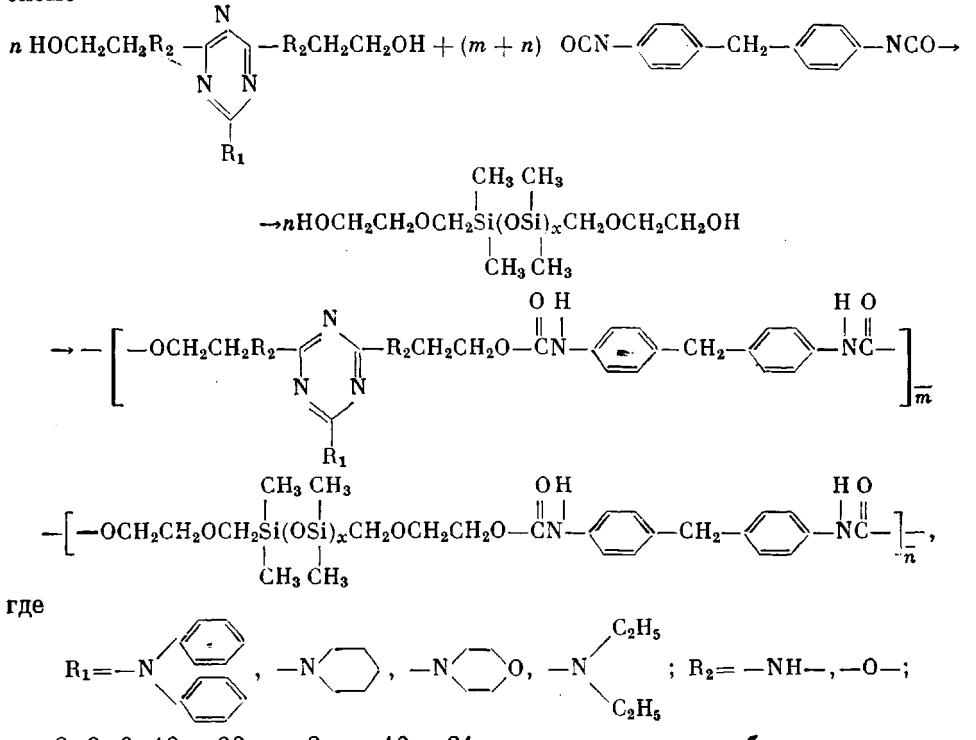
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Кутепов Д. Ф., Коригодский А. Р., Ковылина Н. Н., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Тарасов А. В., Карачевцев В. Г.

Блок-сополимеры, содержащие органосилоксановые фрагменты в макроцепи, в последние годы привлекают внимание многих исследователей, поскольку являются перспективными материалами, например, для создания эффективных газоразделительных мембран [1]. Однако в большинстве случаев при синтезе таких блок-сополимеров исходят из предварительно полученных бифункциональных органических олигомеров, что сопряжено с определенными технологическими сложностями.

Настоящая работа посвящена исследованию триазинсодержащих полидиметилсилоксан-полиуретановых блок-сополимеров (ТПДУ) со статистическим распределением звеньев, жесткий блок которых формировался непосредственно в процессе их синтеза из мономеров.

Синтез ТПДУ различного состава осуществляли одностадийным способом путем взаимодействия смеси олигодиметилсилоксандиола и низкомолекулярного триазинсодержащего диола с 4,4′-дифенилметандиизоцианатом (МДИ) [2]. Реакцию проводили в среде безводного диоксана в течение 4 ч при 50–70° в присутствии 0,05 вес.% дибутилдилаурината олова по схеме



где

m=2, 3, 6, 12 и 32; n=2; x=10 и 21; m и n — символы, обозначающие нерегулярное распределение блоков по цепи.

В работе были использованы следующие триазинсодержащие диолы (ТАД): 2-дифениламино-4,6-*бис*-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин-(I), а также 2-дифениламино-(II), 2-пиперидино-(III), 2-морфолино-(IV) и 2-диэтиламино-4,6-*бис*-(2-этаноламино)-1,3,5-триазин(V). Они представляли собой соединения меламинового строения, за исключением диола I. Олигодиметилсилоксандиолы (ОДС) имели ММ 920 и 1780.

Таблица 1

Состав и некоторые характеристики ТПДУ

ТАД	m	Гибкий блок		$\eta^*_{пр}$, дл/г	$T^{\circ **}_{c_1}$	$T^{\circ}_{c_2}$
		M	с, вес.%			
I	32	1780	15	0,51	–	–
	12	1780	30	0,48	–122	52
	6	1780	47	0,68	–123	79
	3	1780	60	0,33	–118	74
	2	920	51	0,86	–	–
II	6	1780	47	0,37	–122	56
III	6	1780	49	0,41	–	–
IV	6	1780	49	0,68	–	–
V	6	1780	50	0,41	–	–

* Определяли для 0,5%-ных растворов полимеров в диоксане при 25°.
** Для ПУ на основе диола I и МДИ $T_c = 57°$; для исходного ОДС-1780 $T_c = -123°$, $T_{пл} = -45°$.

Синтезированные блок-сополимеры растворялись в диоксане, ТГФ и ДМФА, а также в большинстве случаев в хлорированных углеводородах и ацетоне. Состав и некоторые их характеристики представлены в табл. 1.

Пленочные образцы толщиной 80–200 мкм получали поливом растворов блок-сополимеров в диоксане на целлофановую подложку. Образцы выдерживали в вакууме при комнатной температуре и остаточном давлении 1,33 кПа в течение 48 ч.

Степень фазового разделения компонентов в ТПДУ оценивали по смещению температур переходов относительно этих характеристик в исходных компонентах. Температуру стеклования определяли по точке перегиба кривой в области аномального изменения теплоемкости. Исследования проводили с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 («Перкин – Эльмер»). Образец весом 10–15 мг нагревали со скоростью 40 град/мин в интервале –150 – +150°.

Механические испытания пленочных образцов проводили на динамометре типа «Поляни» при скорости растяжения $2{,}19 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Скорость нагревания 5 град/мин.

Газопроницаемость пленок определяли манометрическим методом при 20° [3].

Калориметрические исследования блок-сополимеров, отличающихся природой жесткого политриазинуретанового блока и содержанием гибкого ПДМС-блока (табл. 1), свидетельствуют о том, что все эти системы двухфазны. Микрогетерогенность ТПДУ обусловлена высокой несовместимостью входящих в их состав органических и диметилсилоксановых фрагментов, что характерно вообще для блок-сополимеров, содержащих блоки полиорганосилоксанов [1]. Для изучаемых ТПДУ температура стеклования ПДМС-фазы практически совпадает с температурой стеклования исходного ОДС. В то же время температурный переход, соответствующий стеклованию политриазинуретановой фазы, находится в области 52–79°. Отсутствие единой температуры стеклования жесткого блока может в определенной мере отражать его статистический характер. Аналогичное явление отмечалось и для подобных блок-сополимеров с регулярным распределением звеньев [4].

Влияние жесткого блока ТПДУ на ПДМС-блок проявляется в подавлении его кристаллизации, не наблюдающейся в этих блок-сополимерах даже при низкотемпературном отжиге (2 ч при –80°).

Кривые растяжения пленок ТПДУ с различным соотношением компонентов представлены на рис. 1. При увеличении содержания гибкоцепного компонента с 15 до 60 вес.% предел вынужденной эластичности и прочность при разрыве понижаются соответственно с 51,0 до 5,5 МПа и с 46,5 до 7,5 МПа, а относительное удлинение при этом возрастает с 15 до 95%. В меньшей степени деформационно-прочностные свойства блок-сополиме-

ров зависят от природы жесткого блока, определяемой строением исходного ТАД (табл. 2), а также ММ используемых ОДС при условии примерного равенства содержания последних.

При анализе данных механических испытаний обращает на себя внимание то обстоятельство, что для блок-сополимеров во всем рассматриваемом диапазоне составов характерно явление вынужденной эластичности. Однако для ТПДУ значения относительного удлинения при разрыве по сравнению с полибутадиеновыми аналогами [5] оказались невелики.

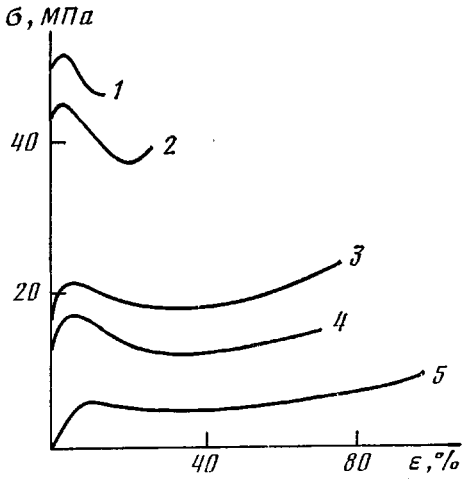


Рис. 1

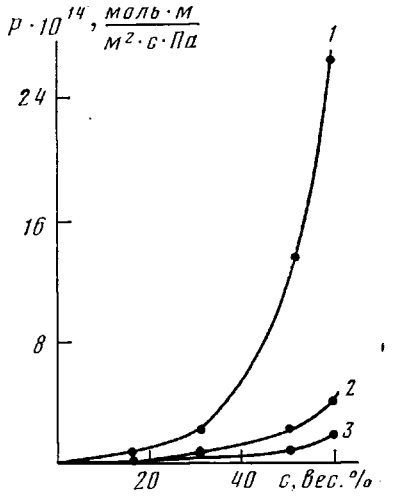


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения ТПДУ на основе диола I. Содержание блоков ОДС 15 (*1*), 30 (*2*), 47 (*3*), 51 (*4*) и 60 вес.% (*5*). ММ блока ОДС 1780 (*1–3, 5*) и 920 (*4*)

Рис. 2. Зависимость коэффициентов газопроницаемости по углекислому газу (*1*), кислороду (*2*) и азоту (*3*) для пленок ТПДУ на основе диола I и ОДС-1780 от содержания гибкого блока *c*

По всей видимости, это связано с особенностями силоксановой фазы, не способной к значительным деформациям.

Результаты термогравиметрических испытаний блок-сополимеров свидетельствуют о зависимости их термической устойчивости от природы жесткого блока (табл. 2). При этом термическая устойчивость ТПДУ, имеющих в боковой цепи дифениламинную группу, превышает на 25–45° тот же показатель систем с алициклическими и алифатическими аминогруппами.

Было проведено определение коэффициентов газопроницаемости пленок на основе синтезированных ТПДУ по углекислому газу, кислороду и азоту. Как видно из рис. 2, увеличение доли кремнийорганического блока свыше 30–40 вес.% приводит к стремительному росту газопроницаемости ТПДУ. В то же время практически полное отсутствие проницаемости блок-сополимеров при содержании ОДС менее 30 вес.% связано с переходом этого компонента в форму включений в непрерывной малопроницаемой политриазинуретановой матрице. В этом плане результаты настоящих испытаний хорошо соотносятся с результатами механических испытаний соответствующих систем (табл. 1). Из числа испытанных блок-сополимеров одной серии (табл. 3) наибольшей проницаемостью отличается ТПДУ, содержащий диэтиламинную группу в боковой цепи.

Таким образом, исследованы свойства триазинсодержащих полидиметилсилоксан-полиуретановых блок-сополимеров, имеющих статистическое распределение звеньев, характеризующихся двухфазной морфологией и

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства и термическая устойчивость ТПДУ на основе ОДС-1780 (50 вес.%)

ТАД	$\sigma_{вэ}$	$\sigma_р$	Относительное удлинение, %	$T^{\circ}_{н}$	$T^{\circ}_{п}$
	МПа				
I	21,0	23,5	75	215	250
II	28,5	22,0	25	195	220
III	23,0	20,0	90	170	195
IV	32,0	25,0	30	170	200
V	22,0	21,5	70	170	200

Примечание. $T_н$ — температура начала разложения образца; $T_п$ — температура, соответствующая 5%-ной потере веса образца.

Таблица 3

Коэффициенты газопроницаемости P и селективность пленок из ТПДУ на основе ОДС-1780 (50 вес.%)

ТАД	$P \cdot 10^{16}$, моль·м/м²·с·Па			Селективность	
	CO_2	O_2	N_2	CO_2/O_2	CO_2/N_2
I	139,3	24,1	10,7	5,8	13,0
II	106,8	21,7	8,9	4,9	12,0
III	128,6	21,9	9,8	5,9	13,1
IV	138,5	24,7	11,2	5,6	12,4
V	169,6	29,5	13,4	5,8	12,7

предназначенных для использования в качестве газоразделительных мембран. На их деформационно-прочностные характеристики, термическую устойчивость и газопроницаемость влияет природа заместителей в исходных диолах, а также соотношение жесткого и гибкого блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
2. *Кутепов Д. Ф., Коригодский А. Р., Трезвов А. В., Беляков В. К., Тарасов А. В., Карачевцев В. Г.* А. с. 998469 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1983, № 7, с. 157.
3. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981, с. 51.
4. *Гольберг Э. Ш., Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Эльцефон Б. С., Коршак В. В., Кузаев А. И., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1369.
5. *Бессонова Н. П., Коригодский А. Р., Кутепов Д. Ф., Годовский Ю. К.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1877.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

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

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 12.XII.1985