

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИУРЕТАНАЦЕТАЛЕЙ

Пчелинцев В. В., Соколов А. Ю., Каменев Ю. Г.,
Драч В. А., Рыжова В. Н., Заиков Г. Е.

Изучена зависимость ММР неизоцианатных полиуретанацеталей от способа их синтеза, природы и соотношения исходных сомономеров, глубины гидролиза и типа стабилизатора гидролитической деструкции. Определены оптимальные условия синтеза. Обсуждена природа активных центров полимеризации. Гидролитическая деструкция полиуретанацеталей протекает по закону случая. Показана возможность торможения гидролитической деструкции полиуретанацеталей с помощью гидрофобизирующих добавок.

В настоящее время возрастающее внимание специалистов, занятых переработкой и применением каучуков, привлекают полиуретанацетали (ПУА) [1]. Как известно, свойства полимеров определяются их ММР. Наряду с проблемой регулирования ММР существует проблема стабилизации и контроля свойств полимеров, поскольку в процессе хранения и переработки ПУА происходят деструктивные процессы [2–4], а введение в полимер стабилизаторов лишь тормозит деструкцию, но не подавляет ее полностью [5–8].

Настоящая работа предпринята с целью изучения зависимости ММР от способа синтеза ПУА, природы и соотношения исходных сомономеров, глубины гидролиза и типа стабилизатора гидролитической деструкции.

Объектами исследования служили продукты реакции полиприсоединения дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) к уретановым гликолям N,N'-1,4-ксилилен-бис-гидроксиэтилкарбамату (УГ-2) или N,N'-1,2- этилен-бис-гидроксиэтилкарбамату (УГ-6) и к полизэфирдиолу, полиэтиленгликольдицинату (П-6) и (или) моноэфирдиолу бис-(β-оксиэтил)терефталату (БОЭТ), взятых в различных мольных соотношениях: (1,0 УГ-2 : 0,2 П-6) : 1,2 ДВЭДЭГ (1); (0,2 УГ-2 : 1,0 П-6) : 1,2 ДВЭДЭГ (2); (0,1 Г-2 : 0,2 П-6) : 1,2 ДВЭДЭГ (3); (1,0 УГ-6 : 0,2 П-6 : 0,2 БОЭТ) : 1,2 ДВЭДЭГ (4); (1,0 УГ-6 : 1,0 П-6 : 1,0 БОЭТ) : 1,2 ДВЭДЭГ (5). Способы синтеза ПУА (1–5) описаны в работе [9].

ММР полимеров изучали методом ГПХ на хроматографе Уотерс-200 с четырьмя последовательно включенными стирогелевыми колонками пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$, 50 и 20 нм. Элюент – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 298 К.

Средние ММ и коэффициенты полидисперсности оценивали на основе универсальной калибровочной зависимости между объемом удерживания V_R , ММ и характеристической вязкостью $[\eta]$: $\lg(M[\eta]) = 15.59 - 0.2838V_R$, полученной с использованием узкодисперсных стандартов, и уравнения Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = -4.85 \cdot 10^{-4} M^{0.695}$, обеспечивающего наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями M . Коэффициенты в уравнении Марка – Куна – Хаувинка определяли с использованием метода наименьших квадратов [10]. На основании калибровочной зависимости, а также по хроматограммам исходных сомономеров УГ-2, УГ-6, П-6 и БОЭТ были оценены ММ обнаруженных в образцах 1–5 примесей и их содержание.

Гидролиз ПУА в пластинах размером $25 \times 10 \times 2$ мм и в пленках толщиной 40 мкм проводили в водных растворах соляной кислоты различной концентрации при 293 К по методике [2]. Там же приведена методика измерения $[\eta]$.

Гель-хроматограммы ПУА отвечают широкому полимодальному ММР (рис. 1), где наряду с основным веществом (пики с объемом удерживания 42; 43; 41,5; 41 и 44 счета соответственно) содержатся высокомолекулярные и низкомолекулярные (пики с объемами удерживания

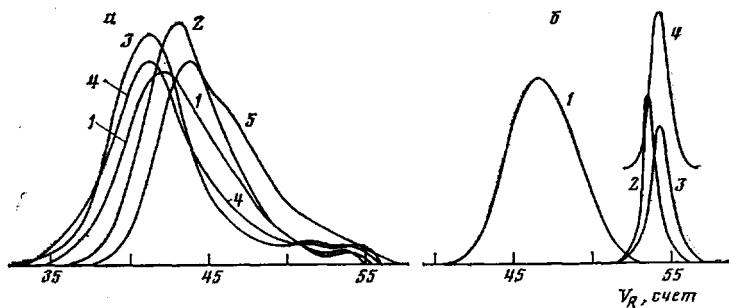


Рис. 1. Гель-хроматограммы ПУА 1–5 (а) и их исходных сомономеров П-6 (1), УГ-2 (2), УГ-6 (3) и БОЭТ (4) (б)

53,5 и 54,5 счета, отвечающие УГ-2, БОЭТ и УГ-6 соответственно) примеси и П-6 (46,7 счета).

Коэффициент полидисперсности ПУА, согласно данным табл. 1, лежит в пределах от 4 до 17 и, хотя исключение низкомолекулярных фракций снижает его до 3–5, однако эта величина более, чем в 2 раза превышает величину полидисперсности, характерную для продуктов полиприсоединения при высоких значениях степени завершенности реакции. Следовательно, в условиях синтеза ПУА реакция полиприсоединения проходит не полностью.

Рассмотрим на примерах табл. 1 некоторые факторы, влияющие на характер молекулярной структуры ПУА. Так, одностадийный способ синтеза полиуретанацеталей 1–5 в отличие от двухстадийного (образцы 1а, 1б) позволяет получать полимеры с более высокими ММ, т. е. с большими степенями полиприсоединения; последовательность стадий при двухстадийном синтезе 1а и 1б ощутимо отражается на величинах ММ и степенях завершенности; большое содержание П-6 в составе ПУА способствует образованию полимеров с более узким ММР (образцы 2, 3, 5). Объяснение этим явлениям, очевидно, следует искать в механизме процесса полимеризации.

Таблица 1

Характеристики ММР полимеров

Полимер	[η], дл/г		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Доля низкомолекулярных фракций, вес. %
	эксперимент	расчет				
1	0,38	<u>0,35</u> 0,35	<u>16091</u> 15854	<u>3050</u> 2296	<u>5,3</u> 6,9	1,4
1а	0,15	<u>0,22</u> 0,22	<u>7831</u> 7574	<u>2372</u> 1582	<u>3,3</u> 4,8	3,4
1б	0,09	<u>0,14</u> 0,11	<u>3940</u> 3092	<u>1239</u> 465	<u>3,2</u> 6,7	22,9
2	0,18	<u>0,31</u> 0,30	<u>12386</u> 11906	<u>5184</u> 3192	<u>2,4</u> 3,7	4,0
3	0,34	<u>0,55</u> 0,52	<u>28184</u> 26629	<u>8667</u> 3344	<u>3,7</u> 8,0	5,6
4	0,58	<u>0,50</u> 0,47	<u>25891</u> 24297	<u>5163</u> 1467	<u>5,0</u> 16,6	6,0
5	0,14	<u>0,23</u> 0,21	<u>8009</u> 7538	<u>2790</u> 1857	<u>2,9</u> 4,1	6,2

Примечание. В числителе приведены величины, полученные с учетом доли низкомолекулярных фракций, в знаменателе — без учета. Образцы 1а и 1б получены двухстадийными способами. 1а — по схеме П-6 + ДВЭДЭГ → преполимер; преполимер + (УГ-2 + ДВЭДЭГ) → 1а; образец 1б по схеме УГ-2 + ДВЭДЭГ → преполимер; преполимер + (П-6 + ДВЭДЭГ) → 1б.

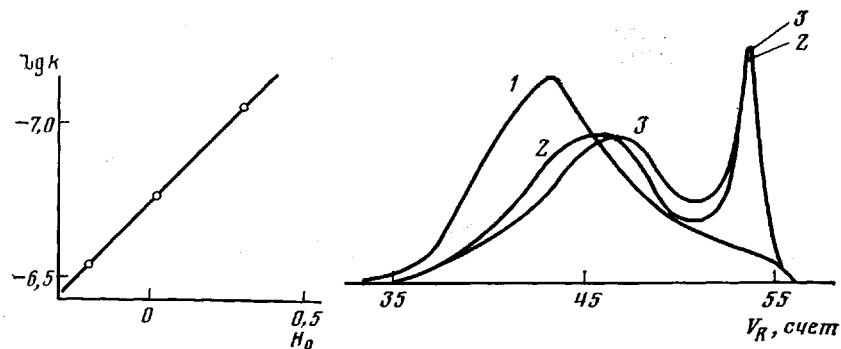


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от функции кислотности (образец 1, пленки, 293 К)

Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы исходного образца ПУА-1 (1) и образцов, полученных в результате деструкции в течение 60 (2) и 120 мин (3)

Ранее в работе [11] при изменении содержания полиэфира в ПУА от 0,1 до 0,5 моля была обнаружена экстремальная зависимость $[\eta]$ от состава с максимумом при соотношении сомономеров (УГ-2 : П-6) : ДВЭДЭГ = (1,0 : 0,2) : 1,2. Экстремальное изменение $[\eta]$ связывали с двумя налагающимися эффектами: увеличением ММ полимера вследствие большой длины материальной цепи П-6 при одинаковом мольном соотношении реагентов; замедлением скорости полимеризации из-за уменьшения общей полярности реакционной массы от $\epsilon=20,0$ до $\epsilon=10,5$ при увеличении содержания П-6 от 0,1 до 0,5 молей, что характерно для всех процессов поликонденсации [12]. Последний фактор играет, на наш взгляд, решающую роль в формировании молекулярной структуры ПУА. Он подтверждается результатами зависимости ММ и степени завершенности от последовательности стадий при двухстадийном синтезе полимеров 1а и 1б. В данном случае ϵ системы определяет природу активных центров полимеризации. Если на первой стадии образования 1а, вероятно, преобладает ионно-парный механизм полиприсоединения (для системы $\epsilon < 10$), то на первой стадии получения 1б реализуется свободно-ионный механизм полимеризации (например, в случаях образцов 2, 3, 5) подавляется гомополимеризация и циклизация ДВЭДЭГ.

Гидролиз ПУА в кислых средах сопровождается изменением их ММР (табл. 2). Средняя ММ при этом уменьшается, ММР стремится к наиболее вероятному, а величина коэффициента полидисперсности приближается к двум. Такое изменение ММР характерно для деструкции, протекаю-

Таблица 2

Кинетика гидролиза пленок ПУА-1 в водных растворах HCl при 293 К

HCl, моль/л	<i>t</i> , мин	[η], дл/г		\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$k \cdot 10^7$, с ⁻¹
		эксперимент	расчет				
—	—	0,38	0,35	16 091	3050	5,3	—
0,4	5	0,34	0,33	14 364	2826	5,2	$0,90 \pm 0,06$
	10	0,26	0,29	12 226	2618	4,7	
	21	0,14	0,20	6 990	2189	3,2	
	25	0,11	0,13	3 518	1356	2,6	
0,7	5	0,30	0,33	13 020	2604	5,0	$1,74 \pm 0,12$
	7	0,24	0,29	12 328	2512	4,9	
	10	0,13	0,18	5 602	1930	2,9	

щей по закону случая [13], которая подчиняется зависимости, описываемой уравнением

$$\ln \left(1 - \frac{1}{\bar{M}_{n_t}} \right) = \ln \left(1 - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \right) - kt,$$

где \bar{M}_{n_0} и \bar{M}_{n_t} — среднечисленные ММ исходного и деструктированного полимера соответственно. Рассчитанные по этому уравнению значения констант гидролитической деструкции k приведены в табл. 2.

О случайном механизме деструкции полиуретанацеталей свидетельствует и линейная зависимость $\ln k$ от функции кислотности H_o (рис. 2) с тангенсом угла наклона, равным единице.

Ранее сообщалось [4], что гидролитическая деструкция ПУА происходит в основном в результате кислотного гидролиза ацетальных связей на стыках УГ-2 и П-6 и сопровождается разрывами материальной цепи и выделением ацетальдегида. Из хроматограмм гидролизованных образцов 1 (рис. 3) следует, что наиболее легко гидролизуются ацетальные связи, прилежащие к уретановым фрагментам (с увеличением глубины гидролиза происходит накопление УГ-2 в объеме образца). Известно [14], что уретановые фрагменты составляют основу аморфной фазы образца 1, легко доступной для воды. Ацетальные связи, прилежащие к П-6, менее доступны, так как скрыты в кристаллической фазе полиэтиленадипината. Этот факт косвенно подтверждается обнаруженной разницей (с увеличением глубины гидролиза) между рассчитанными и измеренными величинами $[\eta]$ (табл. 2), характерной для ПУА с большим содержанием П-6 (табл. 1, образцы 2, 3 и 5).

Полученные значения констант k для исследованных образцов, различающихся по степени кристалличности K , приведены ниже,

Образец	1	2	3	4	5
$K, \%$	17,5	34	38	<10	25
$k \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$3,16 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$0,071 \pm 0,003$	$10,0 \pm 6,0$	$0,29 \pm 0,002$

Как видно, гидролитическая стабильность ПУА зависит от их природы и состава и убывает в ряду $3 > 2 \geq 5 > 1 > 4$, т. е. в направлении уменьшения доли кристаллической фазы в этих полимерах.

Поскольку гидролиз ацетура в реальных условиях (хранение в брикетах при 293 К) протекает во внутренней диффузионно-кинетической области [4] и зависит от структурно-кинетических факторов, затормозить его, по-видимому, можно с помощью хорошо совместимых с полимером гидрофобизирующих добавок. Такими добавками могут быть соли стеариновой кислоты, ацетилацетонаты и карбаматы металлов [5–8].

Влияние добавления 5 вес.-% соли на скорость гидролитической деструкции (характеризуемой величинами индукционного периода t_i и константы k) пластин образца 1 в 1 м. растворе HCl при 293 К иллюстрируется следующими данными:

Соль	Ацетилацетонат Cu	Диэтилдитиокарбамат Zn	Стеарат Ni
$t_i, \text{ мин}$	28	38	46
$k \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$2,32 \pm 0,04$	$3,18 \pm 0,08$	$2,21 \pm 0,11$

Для исходного материала (без добавок) $t_i=0$, а $k=(3,16 \pm 0,01) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

Эти соединения действительно оказывают тормозящее действие на гидролитическую деструкцию и их эффективность (по величине индукционного периода) убывает в ряду: стеарат Ni > карбамат Zn > ацетилацетонат Cu.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pannoport L. Я., Петров Г. Н., Тростянская И. И., Гаврилова О. П. // Каучук и резина. 1981. № 1. С. 25.
2. Соколова И. Д., Пчелинцев В. В., Льзов Ю. А., Тростянская И. И., Pannoport L. Я., Петров Г. Н. // Пром-сть СК. М., 1977. № 11. С. 7.

3. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Волков В. П., Семенов В. Д. // Пром-сть СК. М., 1979. № 6. С. 16.
4. Пчелинцев В. В., Соколов А. Ю., Клебанский А. Л. // Синтез новых модификаторов для эластомеров. М., 1983. С. 108.
5. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Силина Н. А., Семенов В. Д. А. с. 729219 СССР // Б. И. 1980. № 15. С. 100.
6. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Силина Н. А. А. с. 729220 СССР // Б. И. 1980. № 15. С. 100.
7. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Силина Н. А., Семенов В. Д., Львов Ю. А. А. с. 787439 СССР // Б. И. 1980. № 46. С. 103.
8. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Семенов В. Д., Соколов А. Ю., Клебанский А. Л. А. с. 870420 СССР // Б. И. 1981. № 37. С. 138.
9. Волкова Л. М., Королев Г. В., Дубовицкий Ф. И., Тростянская И. И., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Шестаковский М. Ф., Якубов Р. Д., Максимов С. М. А. с. 518506 СССР // Б. И. 1976. № 23. С. 78.
10. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978. С. 202.
11. Тростянская И. И. Дис...канд. хим. наук Л.: ВНИИСК. 1977. С. 77.
12. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе М., 1973. С. 394.
13. Берлин А. А., Ениколоян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
14. Новикова Г. Е., Кореняная А. Б., Баранец И. В., Тростянская И. И. // Каучук и резина. 1981. № 2. С. 19.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.X.1985

MOLECULAR STRUCTURE AND HYDROLYTIC STABILITY OF POLYURETHANE ACETALS

Pchelintsev V. V., Sokolov A. Yu., Kamenev Yu. G.,
Drach V. A., Ryzhova V. N., Zaikov G. Ye.

Summary

The dependence of molecular mass parameters of nonisocyanate polyurethane acetals on the method of their synthesis, nature and ratio of initial copolymers, degree of hydrolysis and type of the stabilizer of hydrolytic degradation has been studied. The optimal conditions of synthesis of polyurethane acetals are found. The nature of active centres of polymerization is discussed. The random character of hydrolytic degradation of polyurethane acetals is shown as well as its dependence on the nature and composition of the polymer. The possibility to retard the hydrolytic degradation with the aid of hydrophobic additives is shown.