

УДК 541.64:536.7

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

**Медведь З. Н., Страхов В. В., Козлова Т. В.,
Копусов Л. И.**

В полном интервале составов изучена совместимость низкомолекулярных гликолей C_2-C_6 со сложными полиэфирами и полиокситетраметилэтиленгликолем различных ММ. Смеси характеризуются ВКТС, положение которой сдвинуто в сторону небольших концентраций высокомолекулярного компонента и зависит от ММ компонентов, а при использовании сложных полиэфиров также от их химического строения. Термопластичные ПУ, синтезированные при температурах ниже и выше температуры фазового разделения гидроксилсодержащей смеси, различаются распределением уретановых групп по водородным связям и длиной жестких сегментов, влияющей на растворимость полимера.

Термопластичные ПУ, полученные взаимодействием изоцианата со смесью полиэфира и низкомолекулярного удлинителя цепи, как правило алифатического диола, фактически являются блок-сополимерами, содержащими в своем составе «мягкие» (олигоэфирные) и «жесткие» (диизоцианат-диольные) сегменты. В ряде работ [1-4] рассмотрено влияние природы диола, мольного соотношения полиэфира к диолу, температуры синтеза на кинетику реакции и некоторые свойства полученных ПУ. Установлено, что морфология ПУ и ряд физико-химических характеристик полимера являются фактором, зависящим от микрофазного разделения, которое определяется термодинамической несовместимостью жестких и гибких сегментов. На примере получения ПУ из олигопропилендиолэтиленоксида, 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД) в качестве удлинителя цепи установлено [5], что разделение фаз имеет место уже в начальной стадии реакции, причем с увеличением содержания БД продолжительность реакции до образования гетерогенной системы сокращается. Гетерогенная морфология глобул в пределах 10 мкм для образца ПУ, синтезированного из таких же исходных реагентов и содержащего 10% жестких блоков, свидетельствует [6], что разделение на фазы возникает не во время полимеризации, а имеет место в исходной реакционной системе. Однако в литературе отсутствуют сообщения об изучении совместимости в реакционных системах для синтеза ПУ.

Цель настоящей работы — изучение совместимости расплавов полиокситетраметилэтиленгликоля (ПОТМГ) различной ММ и сложных полиэфиров: полиэтилен-, полиэтиленбутилен-, полибутилен-, полигексаметиленгликольадипината (ПЭА, ПЭБА, ПБА, ПГА соответственно) с низкомолекулярными удлинителями цепи: этиленгликолем (ЭГ), БД, гександиолом (ГД). Кроме того, оценивали степень самоассоциации уретановых групп [7, 8] в ПУ, синтезированных одностадийно [9] при одинаковом составе, но в различном состоянии гидроксилсодержащей смеси, задаваемом температурой.

Использовавшиеся в работе сложные полиэфиры и ПОТМГ освобождали от влаги барботированием сухого аргона при повышенных температурах под вакуумом. Остаточное содержание влаги в этих продуктах и некоторые их характеристики приведены в табл. 1. ЭГ и ГД квалификации ч. высушивали над цеолитами марки NaA и перегоняли. Содержание влаги в диолах составляло 0,05%.

Характеристика сложных полиэфиров и ПОТМГ

Полиэфир	ГОСТ или ТУ	Содержание ОН-групп, вес. %	$M \cdot 10^{-3}$	Влажность, вес. %	Параметр растворимости $\delta \cdot 10^3$, Дж ^{1/2} ·м ^{-3/2}
ПЭА	ТУ 38403373-72	1,7	2	0,05	19,0
ПЭБА	ТУ 6-05-221-395-77	1,7	2	0,05	18,7
ПБА	Лабораторный образец ВНИИСС	6,0	0,56	0,04	20,3
ПБА	ТУ 6-05-221-420-78	1,7	2	0,05	18,4
ПГА	Импорт из ГДР	1,7	2	0,05	17,8
ПОТМГ	Импорт из ФРГ	5,2	0,65	0,02	19,6
ПОТМГ	ТУ 59-02-039-33-78	3,4	1	0,02	19,0
ПОТМГ	ТУ 59-02-039-33-78	2,3	1,5	0,02	18,4
ПОТМГ	Импорт из ФРГ	1,7	2	0,02	18,2

Диаграммы состояния изучали методом Алексева [10] в пирексовых ампулах, в которых находилась запаянная под вакуумом смесь компонентов определенного состава. Перемешивание осуществлялось от электродвигателя СД-2. Погрешность определения температур фазового разделения не превышала $\pm 2^\circ$.

ИК-спектры ПУ, синтезированных при температурах ниже и выше температуры совместимости гидроксилсодержащих компонентов, записывали на спектрометре Перкин-Эльмер-325 в области $1000-3700 \text{ см}^{-1}$. Чтобы не нарушать микроструктуру ПУ, образовавшуюся при синтезе, записывали ИК-спектры МНПВО образцов, синтезированных непосредственно в форме. Смазку с образцов удаляли ацетоном с последующим вакуумированием ПУ. Эти спектры сравнивали со спектрами пропускания и МНПВО образцов ПУ, растворенных в ДМФА, который удаляли вакуумированием при 333 K в течение 3 ч. Для записи спектров МНПВО использовали приставку с кристаллом из KRS.

На рис. 1, 2 приведены диаграммы состояния расплавов ПОТМГ и сложных полиэфиров с низкомолекулярными удлинителями цепи. Согласно приведенным данным, изученные смеси характеризуются ограниченной совместимостью, они относятся к системам с ВКТС, положение

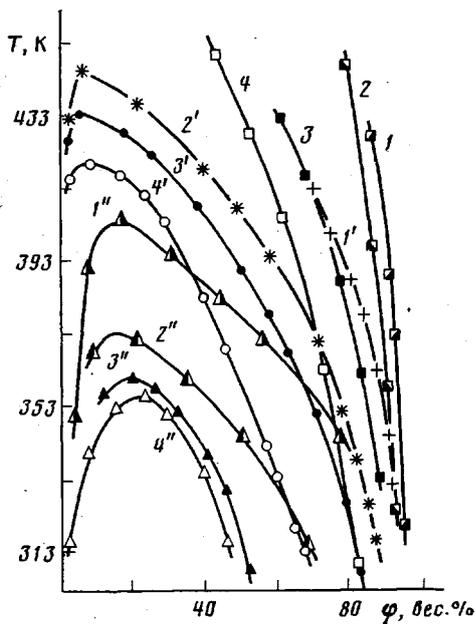


Рис. 1

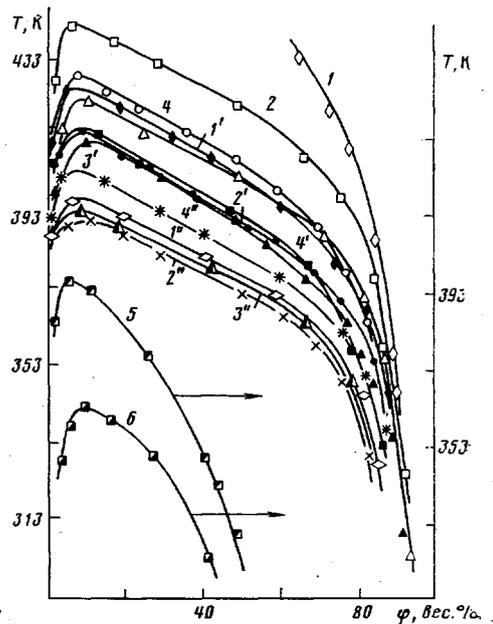


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы состояния смесей ЭГ (1-4), БД (1'-4'), ГД (1''-4'') и ПОТМГ с $M \cdot 10^{-3} = 2$ (1-1'); 1,5 (2-2''); 1 (3-3'') и 0,65 (4-4'') в координатах температура T - концентрация ПОТМГ ϕ

Рис. 2. Диаграммы состояния в координатах температура T - концентрация сложного полиэфира ϕ смесей ЭГ (1-5), БД (1'-4', 6), ГД (1''-4'') и сложных полиэфиров с $M=2000$. 1-1' - ПГА; 2-2'' - ПБА; 3-3'' - ПЭБА; 4-4'' - ПЭА; 5, 6 - ПБА с $M=560$. Последний полиэфир полностью совместим с ГД

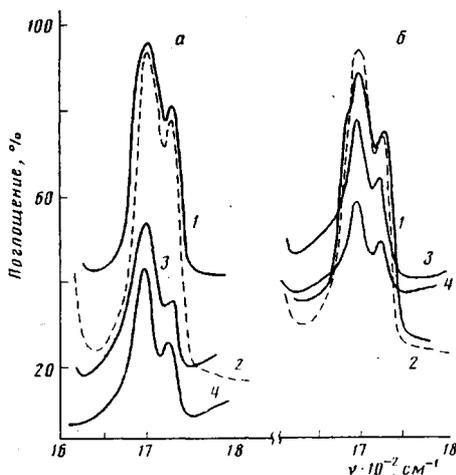


Рис. 3

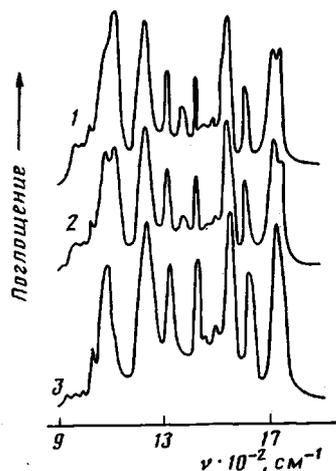


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры МНПВО (1, 3, 4) и поглощения (2) в области Амид I образцов ПУ 1 (а) и 2 (б), растворенных в ДМФА (1, 2) и непосредственно после синтеза: внутреннего среза (3) и поверхностного слоя блока (4)

Рис. 4. ИК-спектры пленок, отлитых из ДМФА: 1 — исходного ПУ, 2 — его части, нерастворимой в ТГФ, 3 — уретана на основе МДИ и БД

которой смещено в сторону низких содержаний полиэфирного компонента и зависит как от ММ и химической природы последнего, так и от ММ гликоля. Увеличение ММ полиэфирного компонента во всех случаях приводит к ухудшению совместимости с низкомолекулярным гликолем одного и того же строения и соответственно повышению ВКТС и росту асимметричности пограничных кривых. Увеличение же ММ удлинителя цепи в ряду ЭГ→БД→ГД приводит к улучшению их совместимости с полиэффирами.

Известно [11], что образование смесей с ВКТС сопровождается увеличением энтальпии, а для совместимости таких систем большое значение имеет соответствие параметров растворимости компонентов. В табл. 1 приведены значения параметров растворимости δ ПОТМГ различных ММ и сложных полиэфиров, рассчитанные по Ван-Кревелену [12]. Для ЭГ, БД и ГД полученные этим же способом значения δ составляют 36,1; 29,8; $26,7 \cdot 10^{-3}$ Дж^{1/2}·м^{-3/2} соответственно. Анализ величин параметров растворимости показывает, что в случае смесей низкомолекулярных удлинителей цепи с ПОТМГ наблюдается корреляция температуры совместимости с разницей в параметрах растворимости гликоля и ПОТМГ. Так, максимального значения последняя величина достигает для смеси ЭГ и ПОТМГ с $M=2000$ и соответственно совместимость этой системы самая плохая. В случае же сложных полиэфиров, кроме δ , на совместимость влияет также химическая природа полиэфира: при равной ММ лучшей совместимостью с гликолем отличается полиэфир, содержащий в цепи макромолекулы звенья, химическая природа которых близка природе добавляемого гликоля. Поэтому ряд, в который располагаются полиэфирные в порядке улучшения совместимости с ЭГ, — ПЭА>ПЭБА>ПБА>>ПГА, а с ГД — ПГА≈ПБА≈ПЭБА>ПЭА.

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения и МНПВО блочных образцов ПУ на основе ПОТМГ с $M=1500$, МДИ и БД (мольное соотношение ПОТМГ : БД=1 : 3), синтезированных при 313 и 363 К (табл. 2, образцы 1 и 2), а также пленок, полученных из растворов этих образцов в ДМФА.

Для полиэфируретанов наиболее характерными (в случае изменения в организации жестких сегментов) являются две полосы поглощения в области Амид I: низкочастотная (~ 1700 см⁻¹), относящаяся к поглощению самоассоциированных уретановых групп, и высокочастотная (~ 1730 см⁻¹), относящаяся к поглощению уретановых групп, связанных

Соотношение интенсивностей полос поглощения Амид I в зависимости от температуры синтеза образцов ТПУ

Образец, №	Температура синтеза, К	D_{1700}/D_{1730}			
		МНШВО			ИК-поглощения пленка из ДМФА
		поверхност- ный слой	внутренний срез	пленка из ДМФА	
1	313	2,60	2,60	2,03	1,94
2	363	1,97	1,91	2,01	2,05

водородной связью с простым эфирным кислородом полиэфира [7, 8]. Соотношение интенсивностей указанных полос (D_{1700}/D_{1730}) характеризует степень обособления жестких сегментов в отдельную микрофазу. Результаты расчетов для образцов ПУ, синтезированных при различных температурах, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 3 и табл. 2 следует, что образцы ПУ, синтезированные ниже температуры совместимости гидроксилсодержащей смеси, отличаются более высокой степенью самоассоциации уретановых групп, чем ПУ, синтезированные с использованием совместимой гидроксилсодержащей смеси (при 363 К), причем последние характеризуются такой же степенью самоассоциации уретановых групп, как пленки, полученные из растворов ПУ в ДМФА.

Наблюдаемые спектроскопически различия можно объяснить тем, что при синтезе на гетерогенной гидроксилсодержащей системе реакция изоцианата с фазой, обогащенной БД, приводит к получению жестких сегментов, длина которых в несколько раз больше обусловленной заданным соотношением ПОТМГ : БД. В этом случае степень микрофазного разделения в ПУ выше [13], что вызывает перераспределение водородных связей в пользу самоассоциатов.

Однако такое состояние ПУ, вероятно, термодинамически неравновесно и при растворении блочных образцов в ДМФА реализуется состояние, более близкое к равновесному, которое характерно также и для ПУ, синтезированных на гомогенной гидроксилсодержащей системе при 363 К. Для выделения в виде нерастворимой части длинных уретановых фрагментов из ПУ, синтезированных при 313 К, был применен ТГФ, растворяющая способность которого хуже, чем ДМФА. ИК-спектры (рис. 4) показывают, что нерастворимая часть имеет спектр, близкий спектру уретана на основе МДИ и чистого БД, и интенсивность полосы самоассоциированных уретановых групп в спектре нерастворимой части выше интенсивности уретановых групп, связанных другими типами водородных связей. Анализ состава ПУ по методу [14] показал, что содержание БД в нерастворимой части в 2–3 раза выше, чем его общее содержание в ПУ при заданном соотношении ПОТМГ : БД. Вторичные аллофанатные и биуретовые связи отсутствуют как в ПУ в целом, так и в нерастворимой части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blackwell J., Nagarajan M. R., Hoitink T. B. // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 950.
2. Zdrachala R. J., Gerkin R. M., Hager S. L., Critchfield F. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 9. P. 2041.
3. Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П., Губанов Э. Ф., Язфаров М. Ш., Тейгельбаум Б. Я. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 570.
4. Abouzahr S., Wilkes G. L., Ophir Z. // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 1077.
5. Castro J. M., Lopez-Serrano F., Camargo R. E., Macosko C. W., Tirrell M. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 2067.
6. Chang A. L., Briber R. M., Thomas E. L., Zdrachala R. J., Critchfield F. E. // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 1060.
7. Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L. // Polymer Preprints. 1970. V. 11. № 2. P. 867.
8. Козлова Т. В., Наймарк Н. И., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1277.

9. Страхов В. В., Кафенгауз А. П., Жаркова И. А. // Пласт. массы. 1974. № 6. С. 12.
10. Вайсбергер А. Физические методы в органической химии. Т. 1. М., 1960. С. 142.
11. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. С. 50.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 86.
13. Редман Р. П. // Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бюиста Дж. М. М., 1982. С. 61.
14. Копусов Л. И., Жарков В. В. // Пласт. массы. 1973. № 9. С. 64.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6.1.1986

COMPATIBILITY OF HYDROXYL-CONTAINING COMPONENTS AND ITS EFFECT ON SOME PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANES

Medved' Z. N., Strakhov V. V., Kozlova T. V., Kopusov L. I.

S u m m a r y

The compatibility of low-molecular glycols C_2-C_6 with polyesters and polyoxytetramethylene glycol of various MM has been studied in all the range of compositions. The blends are characterized by the upper critical mixing temperature, its position is displaced into the region of small concentrations of the high-molecular component and depends on MM of components and when using polyesters also on their chemical structure. Thermoplastic polyurethanes synthesized above and below temperature of phase separation of hydroxyl-containing blend have different distribution of urethane groups on hydrogen bonds and different length of rigid segments affecting the solubility of a polymer.