

УДК 541.64:532.72:546.21

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ДИФФУЗИЮ ВОДЫ И СТОЙКОСТЬ К ГИДРОЛИЗУ ПОЛИУРЕТАНАЦЕТАЛЕЙ

Пчелинцев В. В., Соколов А. Ю., Новикова Г. Е.,  
Заиков Г. Е., Иорданский А. Л.

Изучена диффузия воды в неизоцианатных полиуретанацеталях различной природы и состава. Обнаружена прямая связь между составом полимеров, их степенью кристалличности, морфологией и диффузионными характеристиками. Установлено влияние морфологии на диффузионные характеристики полиуретанацеталей и их стойкость к кислотному гидролизу.

Процесс деструкции полимеров в агрессивных средах включает ряд стадий, из которых наиболее важны адсорбция, диффузия агрессивной среды в полимер и деструкция материальной цепи под действием компонентов агрессивной среды. Результаты изучения влияния структурных факторов на диффузию низкомолекулярных веществ в полимерах нашли отражение в ряде монографий [1–6]. Из них следует, что интенсивность взаимодействия полимерной матрицы с молекулами воды и электролитами сильно зависит от полярности фрагментов макромолекулы.

Настоящая работа посвящена исследованию диффузии воды в неизоцианатных полиуретанацеталях (ПУА), различающихся химической природой и составом звеньев, и связи этого процесса с морфологией кристаллической фазы и гидролитической стойкостью полимеров.

Исследовали продукты реакции полиприсоединения дивинилового эфира диэтиленгликоля (ЭДЭГ) к уретановым гликолям – N,N'-(1,4-ксилиен)-бис-гидроксиэтилкарбамату (ГУ-6) и полиэфирдиолу – полиэтиленгликольадипинату (П-6), полибутиленгликольадипинату (ПБА) и (или) моноэфиру – бис-(β-оксиэтил)терефталату (БОЭТ). Использовали полимеры, полученные при следующих мольных соотношениях компонентов: (УГ-2 : П-6) : ЭДЭГ = (1,0 : 0,2) : 1,2 (I), (УГ-2 : П-6) : ЭДЭГ = (0,2 : 1,0) : 1,2 (II), (УГ-2 : П-6) : ЭДЭГ = (0,1 : 1,0) : 1,2 (III), (УГ-6 : П-6 : БОЭТ) : ЭДЭГ = (1,0 : 0,2 : 0,2) : 1,2 (IV), (УГ-6 : П-6 : БОЭТ) : ЭДЭГ = (1,0 : 1,0 : 1,0) : 1,2 (V), (УГ-2 : ПБА) : ЭДЭГ = (1,0 : 0,2) : 1,2 (VI), ПБА : ЭДЭГ = 1,0 : 1,2 (VII). Синтез ПУА I–VII описан в работе [7].

Диффузию паров воды в пластины ПУА (0,5×0,5×0,05 см) изучали сорбционным методом на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,5–0,6 мг/мм. Интегральные коэффициенты взаимодиффузии  $D_v$  рассчитывали из соотношения  $D_v = D_h + D_k/2$ , используя уравнения для начального и конечного участков сорбционных кривых [2].

Гидролиз ПУА в пластинах размером 25×10×2 мм проводили по методике, описанной в работе [8], где приведена также методика измерения характеристической вязкости [ $\eta$ ]. Константы скорости изменения характеристической вязкости  $k_\eta$ , потери веса  $k_m$  и образования ацетальдегида  $k_c$  при гидролизе ПУА подчиняются уравнению первого порядка.

Степень кристалличности ПУА определяли методами рентгенографии и ДТА. Дифрактограммы получены на УРС-50И (излучение Cu K $\alpha$ , Ni-фильтр). Для измерения параметров плавления образцов ПУА использовали установку ДТА [9]. Термограммы снимали при скорости нагревания 1 град/мин (навеска образца 0,3–0,5 г). Микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа МБИ-15. Кристаллизацию пленок ПУА толщиной 5 мкм изучали в скрещенных николях.

Ранее нами было показано [8, 10], что в слабокислых водных средах происходит деструкция материальной цепи ПУА в результате гидролиза его ацетальных связей. Исследования показали (табл. 1), что существует прямая связь между составом полимера, его степенью кристалличности

Рис. 1. Зависимость растворимости воды от степени кристалличности гидрофильных (1) и умеренно гидрофильных (2) ПУА

Рис. 2. Микрофотографии образцов ПУА VI, закристаллизованных при 293 (a), 308 K (б), и образца, выдержанного (после кристаллизации при 293 K) в течение 1 ч при 308 K (в)

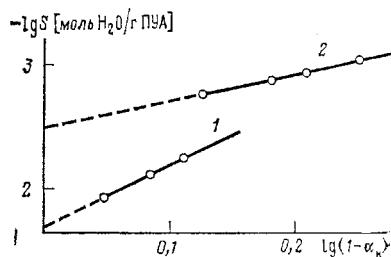


Рис. 1



Рис. 2

и диффузионными характеристиками. Известно, что кристаллизация ПУА происходит только за счет полизифирной части макромолекул [11]. С уменьшением содержания полизифирной части и ММ полизифира снижаются скорость и глубина кристаллизации, а также температура плавления кристаллической фазы. При отсутствии П-6 или ПБА образцы ПУА не способны к кристаллизации [12]. Приведенные в табл. 1 результаты подтверждают это. Так, степень кристалличности ПУА прямо зависит от мольной доли П-6 или ПБА и убывает в ряду полимеров VII>III>II>>V>VI>I>IV. В этом же ряду возрастает равновесная растворимость воды  $S$  в полимере (табл. 1).

При анализе результатов растворимости воды в ПУА можно отметить, что изменение химической структуры этого класса полимеров, а именно замена компонентов ПБА и П-6 на УГ-2, УГ-6 и БОЭТ приводит к возрастанию гидрофобности полимерной матрицы. По классификации, предложенной в работе [5] образцы VII, III, II и V следует считать умеренно гидрофильными, а образцы IV, I и VI — гидрофильными. Влияние степени кристалличности на растворимость воды описывается эмпирическим

Таблица 1

Физико-химические характеристики ПУА

Полимер	Степень кристалличности, вес. %	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$S^*, \text{вес. \%}$	$D_v^* \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$k_{\eta}^{**} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_m^{**} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
IV	<10.0	316	26,1	$10,16 \pm 0,66$	$52,98 \pm 3,63$	$15,57 \pm 1,48$
I	17,5	317	13,3	$1,96 \pm 0,10$	$25,02 \pm 3,44$	$3,27 \pm 0,16$
VI	22,8	325	9,8	$3,33 \pm 0,08$	$10,01 \pm 0,21$	$10,00 \pm 0,20$
V	25,2	316	2,9	$3,28 \pm 0,15$	$1,50 \pm 0,12$	$1,14 \pm 0,05$
II	34,0	318	2,3	$9,22 \pm 0,14$	$0,64 \pm 0,05$	$0,100 \pm 0,002$
III	38,0	319	2,0	$9,65 \pm 0,25$	$0,313 \pm 0,032$	$0,050 \pm 0,004$
VII	44,0	327	1,6	$6,03 \pm 0,32$	$0,197 \pm 0,005$	$0,019 \pm 0,002$

\*  $S$ ,  $D_v$  — равновесная растворимость и коэффициент взаимодиффузии воды в ПУА соответственно при 293 K.

\*\*  $k_{\eta}$ ,  $k_m$  — константы скорости изменения характеристической вязкости и веса образца ПУА соответственно при гидролизе в 1 M. HCl при 293 K.

уравнением

$$S = S_a (1 - \alpha_n)^n, \quad (1)$$

где  $n$  и  $S_a$  — эмпирические константы, отражающие стрический и энергетический эффекты, а  $\alpha_n$  — степень кристалличности полимера.

На рис. 1 равновесное содержание воды в ПУА представлено в логарифмических координатах, соответствующих уравнению (1). Видно, что для гидрофильных и умеренно гидрофильных полимеров существует свой набор параметров ( $n$  и  $S_a$ ), характеризующий данный класс полимеров. Для умеренно набухающих ПУА наблюдается квадратичная зависимость между содержанием аморфной фазы и равновесным влагопоглощением ( $n=2$ , что находится в хорошем соответствии с теорией Мэкки — Мирса [13], учитывающей стерический эффект при размещении и диффузии низкомолекулярного компонента (воды) в полимере. Для гидрофильных полимеров показатель степени в уравнении (1) существенно выше ( $n=5$ ), что обусловлено усилением взаимодействия молекул воды с полярными фрагментами ПУА. Содержание воды в чисто аморфной фазе также существенно выше для гидрофильных ПУА, чем для умеренно гидрофильных ( $19,9 \cdot 10^{-3}$  моль/г полимера, т. е. 36% и  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/г полимера, т. е. 5,4% соответственно).

Кинетические параметры диффузии  $D$ , более чувствительны к структурным факторам, чем равновесные параметры. На величину коэффициентов диффузии могут влиять стерический фактор, обусловленный наличием кристаллитов; энергетический фактор, определяемый взаимодействием молекул воды с функциональными полимерными группами высокой полярности, и капиллярный эффект, проявляющийся в процессе конденсации воды в порах и капиллярах при больших значениях относительной влажности. Энергетический фактор может играть доминирующую роль на начальных участках кинетических кривых сорбции, тогда как конденсация влаги в порах может преобладать на конечном участке сорбционной кривой.

Для умеренно гидрофильных ПУА VII, III, II наблюдается небольшой рост интегральных коэффициентов диффузии воды (табл. 1), тогда как для более гидрофильных полимеров VI, I и IV аналогичная зависимость проявляется более резко (от  $2 \cdot 10^{-8}$  до  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с). Возможно, для умеренно гидрофильных полимеров, характеризующихся относительно слабым взаимодействием с водой, доминирует капиллярно-конденсационный механизм переноса, что находит отражение в достаточно высоких значениях  $D_v = (6,0-9,7) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Для более гидрофильных ПУА I и VI коэффициенты диффузии воды несколько ниже, что, по-видимому, обусловлено интенсивным взаимодействием воды с полимером.

Таким образом, варьируя химическую структуру ПУА можно получать полимерные материалы различного типа — гидрофильные и умеренно гидрофильные, с различной степенью кристалличности, что существенно влияет на растворимость и характер диффузии воды в полимере.

Переходя к обсуждению результатов гидролитической деструкции ПУА в слабокислых водных средах (раствор HCl, pH=0,1), следует отметить, что, согласно [2], диффузия электролитов в гидрофобных и умеренно гидрофильных полимерах (II, III, V, VII и I, VI табл. 1) происходит по механизму, аналогичному переносу газов и паров. Поэтому в случае электролита с высоким давлением пара, каковым является HCl, общая концентрация HCl в полимере и суммарный коэффициент диффузии свободного и гидратированного HCl, по-видимому, близки к соответствующим параметрам для воды. Кроме того, электролиты в гидрофобных полимерах находятся практически в недиссоциированном состоянии, однако могут образовывать гидраты. Таким образом, вода и HCl дифундируют в ПУА единым фронтом.

Из данных табл. 1 следует, что величины констант скорости гидролитической деструкции ПУА зависят от содержания воды в полимерах. Можно предположить, что в первую очередь гидролизуются ацетальные связи, находящиеся в аморфной фазе образца. С целью проверки этого предположения методом ДТА были исследованы образцы ПУА состава I,

Таблица 2

Изменение характеристической вязкости, потери веса и степени кристалличности в процессе гидролиза ПУА I в 1 м. HCl при 293 К

Время, мин	$[\eta]$ , дл/г	$(\Delta m/m_0) \cdot 100$ , вес. %	степень кристалличности, вес. %	$T_{пл}$ К
0	0,37	0	17,5	317
10	0,35	3,6	19,8	317
20	0,32	6,5	22,1	317
30	0,29	11,4	24,4	317; 319,5
60	0,25	20,1	32,3	317, 320; 323
150	0,11	36,4	—	321; 324,5
360	0,03	49,0	45,2	321; 325,5

подвергнутые гидролизу в течение различного времени. Из термограмм были рассчитаны величины степени кристалличности (сопоставлением данные рентгенографии и площади эндотермических пиков) и определены значения температур плавления этих образцов (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что с ростом глубины деструкции ПУА увеличивается степень кристалличности гидролизованных образцов. Причем значения температур плавления кристаллической фазы для сильно гидролизованных образцов (360 мин) близки  $T_{пл}$  двух кристаллических модификаций полиэтиленгликольадипината П-6 ( $\alpha$ -форма:  $T_{пл}=325$  К;  $\beta$ -форма:  $T_{пл}=319$  К). Эти данные подтверждают сделанное предположение. Кроме того, полученные нами ранее с помощью ГПХ результаты [14] показали, что ацтальные связи, прилежащие к уретановым фрагментам, составляющим основу аморфной фазы, легче гидролизуются, чем ацетальные связи, прилежащие П-6 (или ПБА), и при гидролизе ПУА наблюдается образование свободного уретанового гликоля.

При нагревании ПУА изменяются диффузионные характеристики и гидролитическая стойкость. Так, для ПУА состава I с ростом температуры от 293 до 313 К  $D_v$  воды увеличивается от  $1,96 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с до  $74,20 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, а  $S$  уменьшается от 13,3% до постоянного значения, равного 3,2%. При этом температурная зависимость  $D_v$  удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса и кажущаяся энергия активации  $E_a$  этого процесса равна  $137 \pm 26$  кДж/моль.

В линейных полиуретанах (ПУ) с увеличением степени кристалличности от 0 до 30% при  $T > T_{ст}$ ,  $E_a$  возрастает от 53 до 87 кДж/моль [15]. Рост  $E_a$  в ПУ связывают с тем, что наряду с геометрическими препятствиями молекулам воды приходится преодолевать сетку водородных связей.

Причиной столь большой величины  $E_a=137$  кДж/моль в случае ПУА состава I является, вероятно, сильное связывание его макромолекул [16], за счет Н-связей, а не геометрические препятствия, поскольку степень его кристалличности (17,5%) ниже, чем у ПУ с  $E_a=87$  кДж/моль.

Следует отметить, что падение равновесной растворимости воды в ПУА с ростом температуры может быть связано как с уменьшением в образце пор и капилляров, так и с изменением его морфологии.

Нами была исследована с помощью светового микроскопа морфология кристаллической фазы ПУА на примере образца VI. Пленки полимера толщиной 5 мкм (после плавления при 343 К) кристаллизовали при 293 и 308 К. Из рис. 2 видно, что в случае ПУА VI наблюдается сферолитовая текстура кристаллической фазы, как и в большинстве полимеров. Ее вид зависит от условий образования и прежде всего от температуры. Сферолиты, образовавшиеся при повышенной температуре, больше по размеру и имеют более правильное строение с четкими границами раздела, чем у образованных при комнатной температуре (рис. 2). Известно [11, 17–19], что в зависимости от температуры, могут быть получены две кристаллические модификации  $\beta$  и  $\alpha$  как для П-6, так и для ПБА, причем с ростом температуры  $\beta$ -модификация может переходить в  $\alpha$ -модификацию. Для состава VI это явление иллюстрируется следующим экспериментом. Образец полимера был закристализован при 293 К (рис. 2, a),

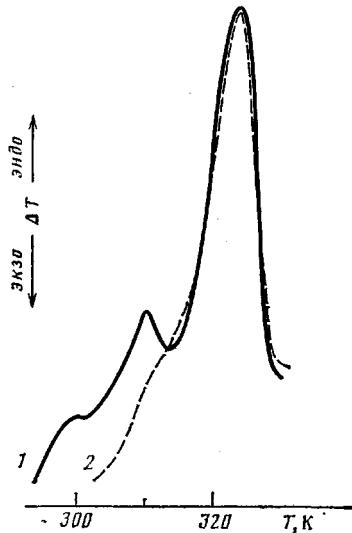


Рис. 3

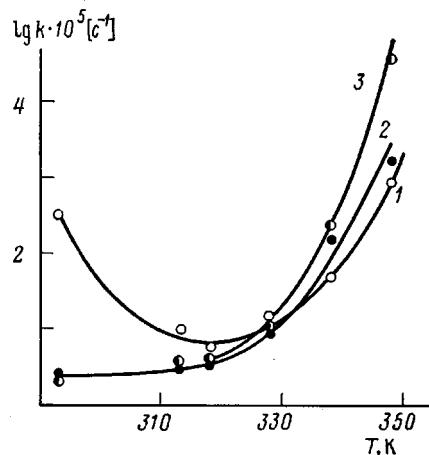


Рис. 4

Рис. 3. Термограммы ПУА VI, закристаллизованного при 293 К (1) и выдержанного в течение 1 ч при 308 К (2)

Рис. 4. Температурная зависимость эффективных констант скорости гидролиза ПУА I в HCl (рН-0,1):  $k_n$  (1),  $k_c$  (2) и  $k_m$  (3)

затем выдержан в течение 1 ч при 308 К (рис. 2, в). Видно, что число сферолитов не изменилось, но их четкость резко возросла. Термографическое исследование показало, что полимер, закристаллизованный при 283 К, имеет две температуры плавления, соответствующие  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификации (рис. 3, кривая 1). После термостатирования образца при 308 К наблюдается частичный переход сильнодефектной  $\beta$ -модификации в более совершенную  $\alpha$ -модификацию (рис. 3, кривая 2), что, безусловно, должно отразиться на повышении водостойкости ПУА.

Из данных рис. 4 видно, торможение гидролитической деструкции ПУА состава I при повышении температуры гидролиза от комнатной до температуры плавления кристаллической фазы (318 К). Дальнейший рост температуры приводит к ускорению гидролиза, и температурная зависимость констант скорости подчиняется закону Аррениуса в диапазоне температур 318–348 К. Каждущаяся энергия активации гидролиза составляет  $\approx 50$  кДж/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. С. 236.
2. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. // Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., 1979. С. 97.
3. Липатов Ю. С. Физическая химия полимерных композиций. Киев, 1974. С. 207.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. С. 195.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 272.
6. Crank E. J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.—N. Y., 1968. P. 346.
7. Волкова Л. М., Королев Г. В., Дубовицкий Ф. И., Тростянская И. И., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Шостаковский М. Ф., Якубов С. Д., Максимов С. М. А. С. 518506 СССР // Б. И. 1976. № 23. С. 78.
8. Соколова И. Д., Пчелинцев В. В., Львов Ю. А., Тростянская И. И., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н. // Промышленность СК. 1977. № 11. С. 7.
9. Барский Ю. П. // Тр. НИИстройкерамика. М., 1953. Вып. 8. С. 143.
10. Пчелинцев В. В., Соколова И. Д., Семенов В. Д. // Промышленность СК. 1979. № 6. С. 16.
11. Новикова Г. Е., Коренная А. Б., Баранец И. В., Тростянская И. И. // Каучук и резина. 1981. № 2. С. 19.
12. Сидорович Е. А., Суркова Н. С., Марей А. И., Раппопорт Л. Я., Тростянская И. И. // Физические и механические свойства новых эластомеров. М., 1978. С. 158.
13. Mackay D., Meares P. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 6. P. 1221.
14. Пчелинцев В. В., Соколов А. Ю., Каменев Ю. Г., Драч В. А., Рыжова В. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 970.

15. Липатников Н. А., Гриценко Т. М., Макаревич И. П., Усков И. А., Мужев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 736.
16. Коренная А. Б., Раппопорт Л. Я., Гаврилова О. Н. // Промышленность СК, шин и РТИ. 1985. № 2. С. 16.
17. Коваленко В. Й., Аношина Н. П., Палихов А. А., Мухутдинов А. А., Тейтельbaum Б. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1392.
18. Ягфаров М. Ш., Власов В. В., Ягфарова Т. А. // Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев, 1976. С. 18.
19. Раппопорт Л. Я., Четвенинская Э. Я., Гаврилова О. П. // Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М., 1982. С. 41.

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

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14.IV.1986

### **INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS ON WATER DIFFUSION AND HYDROLYTIC STABILITY OF POLYURETHANE ACETALS**

**Pehelintsev V. V., Sokolov A. Yu., Novikova G. Ye.,  
Zaikov G. Ye., Iordanskii A. L.**

#### **Summary**

Diffusion of water in nonisocyanate polyurethane acetals of various nature and composition has been studied. The direct relation between polymer composition, crystallinity, morphology and diffusional characteristics was found. The morphology effect on diffusional characteristics of polyurethane acetals and their resistance towards acidic hydrolysis was shown.