

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕСТКИХ БЛОКОВ  
НА ФОТООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ  
СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ  
СЛОЖНОГО ОЛИГОЭФИРА**

Курганова М. Н., Летуновский М. П., Преображенская А. А.,  
Козлова Т. В., Смирнов С. И., Страхов В. В.

Сегментированные полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) используются во многих отраслях промышленности. Чувствительность этих полимеров к фотостарению ограничивает их использование в изделиях, эксплуатирующихся в условиях воздействия солнечного излучения. Поэтому для целенаправленного выбора материала, отвечающего требованиям эксплуатации, необходимо изучить влияние строения ПУ на его фотоокислительную стабильность.

Деструкция ПУ под действием УФ-излучения — сложный процесс, включающий реакции разрыва и сшивания макромолекулярных цепей, образования окрашенных продуктов [1–7]. Скорость этих реакций, их соотношение зависит от многих факторов: длины волны облучения, химического строения ПУ, его физического состояния и т. д. Следует ожидать, что фотоокислительная стабильность ПУ будет зависеть и от соотношения олигоэфир : диизопианат, т. е. от концентрации жестких блоков в макромолекуле.

Исследовали ПУ на основе полизиленбутиленгликольдиизопината ( $M=1940$ , мольное соотношение этиленгликоль : бутиленгликоль = 50 : 50), 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. ПУ получали одностадийным методом синтеза в массе при различном соотношении компонентов, обеспечивающим изменение концентрации жестких уретановых блоков в макромолекуле ПУ. Образцы для исследования толщиной  $3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  м готовили методом полива из 20–25%-ного раствора ПУ в ДМФА с последующей сушкой при 343 К на воздухе и в вакууме. Облучение проводили ртутно-кварцевой лампой высокого давления с интенсивностью УФ-излучения 22 Вт/м<sup>2</sup>, определенной в соответствии с ГОСТ 16948-79. Содержание гель-фракции определяли следующим образом. Навеску облученного ПУ заливали определенным количеством ДМФА, выдерживали в течение 2 сут при комнатной температуре, затем отфильтровывали на стеклянном фильтре. Фильтр сушили до постоянного веса при 343 К. Приведенную вязкость золь-фракции измеряли согласно методике [8]. Относительное удлинение и разрушающее напряжение при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270-75. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в стандартных рабочих условиях.

В ароматических ПУ хромофорами, поглощающими УФ-излучение, являются уретановые фрагменты, возбуждение которых приводит к гомолитическому расщеплению связей в уретановой группе. В результате вторичных реакций радикалов образуются продукты распада, перегруппировки или сшивки [4–7]. При облучении ПУ наблюдается появление гель-фракции, количество которой увеличивается со временем облучения (рис. 1). Кинетические кривые описываются уравнением  $a_t = a(1 - e^{kt})$ , где  $a_t$  — концентрация гель-фракции в данный момент времени,  $a$  — концентрация, равная 100%. Константа скорости уменьшается с увеличением времени облучения, что указывает на замедление реакции.

Начальная скорость образования гель-фракции зависит от концентрации жестких блоков в макромолекуле ПУ ( $\varphi_{ж}$ ) и увеличивается при уменьшении  $\varphi_{ж}$  (рис. 2).

Предполагают [2, 3], что наличие гель-фракции в облученном ПУ из МДИ — результат взаимодействия уретановых групп с хинон-имидными структурами. Предшественником таких структур является гидроперекись — продукт фотоокисления метиленовых мостиков уретановых фрагментов из МДИ [9], причем эта гидроперекись получается и в результате

фотоинициированного окисления ПУ при облучении светом с длиной волны  $\lambda > 340$  нм, не вызывающем распад уретановых связей. В таком случае образование гель-фракции будет наблюдаться при монохроматическом облучении светом с  $\lambda = 365$  нм, а при облучении в вакууме оно должно отсутствовать. Действительно, облучение ПУ светом с  $\lambda = 365$  нм приводит

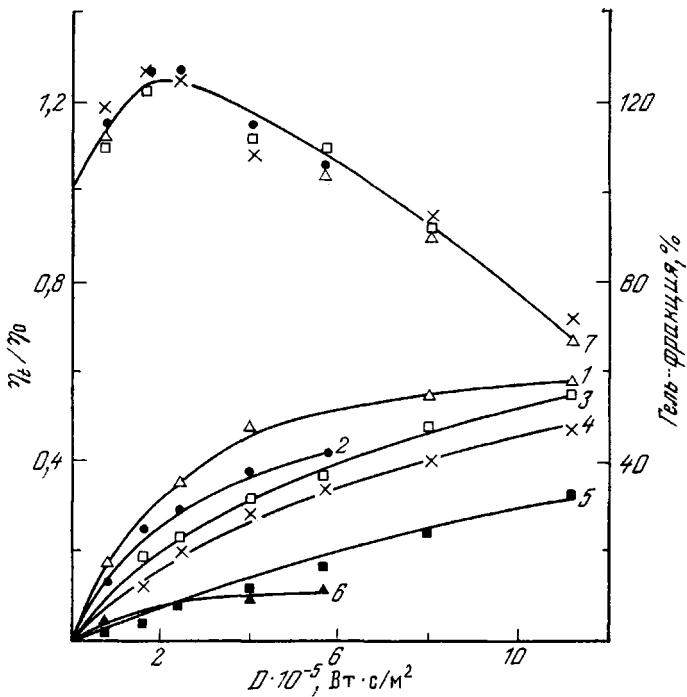


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости золь-фракции и накопление гель-фракции при облучении сегментированных ПУ. 1–5 – накопление гель-фракции в нестабилизированных ПУ; 6 – ПУ, стабилизированный в 1 вес.% стерически затрудненного амина; 7 – приведенная вязкость золь-фракции. Концентрация жестких блоков, %: 1 – 20,7; 2, 6 – 26,6; 3 – 37,5; 4 – 44,6; 5 – 56,8

к появлению гель-фракции, но при одной и той же дозе в случае монохроматического облучения количество ее значительно меньше, чем при полихроматическом и тоже зависит от  $\Phi_{\text{ж}}$ . При облучении в вакууме содержание гель-фракции меньше, чем при облучении в атмосфере кислорода (табл. 1). Следовательно, определяющую роль в образовании гель-

Таблица 1

Влияние условий облучения сегментированных ПУ на образование гель-фракции

$\Phi_{\text{ж}}, \%$	Доза облучения $D \cdot 10^5, \text{ Вт}\cdot\text{с} / \text{м}^2$	Содержание гель-фракции, %		
		полихроматическое облучение		монохроматическое облучение ( $\lambda = 365$ нм)
		воздух	вакуум	воздух
20,7	2,95	42	—	6
26,6	2,95	34	—	1
56,8	2,95	9	—	0
37,5 *	—	46	9	—

\* ПУ облучали в течение 8 ч или в атмосфере кислорода, или при вакуумировании (0,13 Па).

фракции играет кислород, но наряду с участием хинонимидных структур большой вклад вносят реакции радикалов — продуктов распада уретановых групп. Вероятно, кислород увеличивает выход радикалов, участвующих в образовании гель-фракции, что подтверждается значительным снижением количества гель-фракции при введении в ПУ пространственно-затрудненного амина (рис. 1, кривая 2, б).

Радикалы, получающиеся при расщеплении связей уретановой группы, инициируют фотоокисление как олигоэфирной, так и уретановой части макромолекулы. Наряду с образованием гель-фракции наблюдается

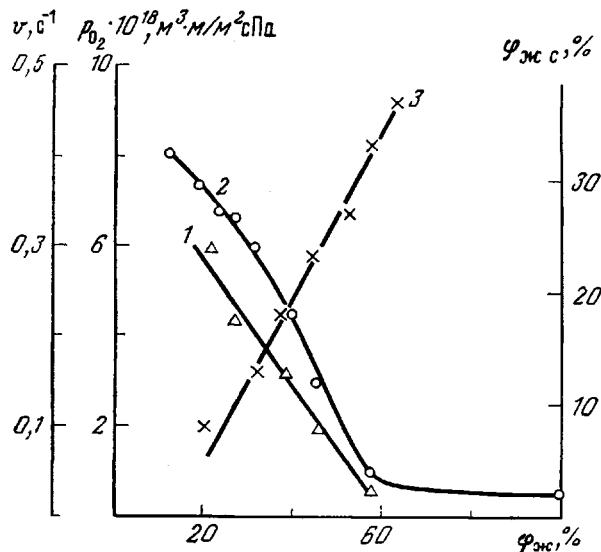


Рис. 2. Зависимость начальной скорости накопления гель-фракции (1), коэффициента проницаемости кислорода (2), концентрации сегрегированных жестких блоков (3) от содержания жестких блоков в макромолекуле ПУ

изменение приведенной вязкости золь-фракции. По-видимому, полиэтиленгликольадипинат достаточно стабилен к действию фотоокисления, и скорость деструкции олигоэфирной части макромолекулы не зависит от  $\varphi_{жк}$  (рис. 1, кривая 7). Характер изменения приведенной вязкости золь-фракции исследованных ПУ одинаков: в течение первых часов облучения происходит увеличение вязкости, свидетельствующее о появлении более высокомолекулярных (чем исходный полимер) продуктов, затем — ее уменьшение. В то же время наблюдается замедление процесса образования гель-фракции. Следовательно, с увеличением времени облучения преобладающими становятся разрывы макромолекулярной цепи.

Фотоокислительные процессы в ПУ приводят к ухудшению их физико-механических свойств (табл. 2). Устойчивость ПУ к фотоокислению, оцененная по изменению прочностных показателей, возрастает с увеличением  $\varphi_{жк}$ . Из таблицы видно, что в течение первых двух часов облучения, когда преобладающим является образование гель-фракции, изменения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  незначительны. При возрастании времени облучения наблюдается заметное снижение уровня прочностных свойств, причем увеличение  $\varphi_{жк}$  уменьшает степень указанных изменений.

Таким образом, фотоокислительная стабильность ПУ существенно зависит от  $\varphi_{жк}$ . Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о существовании структурной неоднородности в исследуемых ПУ вследствие ограниченной взаимной растворимости гибких и жестких блоков [10]. При этом концентрация сегрегированных жестких блоков, оцененная методом ИК-спектроскопии, возрастает пропорционально  $\varphi_{жк}$  (рис. 2). Можно предпо-

лагать, что увеличение содержания сегрегированных жестких блоков должно привести к уменьшению проницаемости кислорода в объем ПУ.

Действительно, данные, приведенные на рис. 2, показывают, что коэффициент газопроницаемости имеет весьма низкие значения в области  $\Phi_{ж} > 60 - 70\%$ , приближающиеся к величине газопроницаемости гомополиуретана на основе 1,4-бутандиола и МДИ. В области  $\Phi_{ж} < 60 - 70\%$  наблюдается заметное увеличение коэффициента газопроницаемости по мере

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств сегментированных ПУ при облучении ртутно-кварцевой лампой

$\Phi_{ж}$ , %	Доза облучения $D \cdot 10^6$ , Вт·с м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
16,2	0	9,5	1120
	1,6	10,5	1030
	12,7	3,0	1040
37,5	0	55,5	670
	1,6	52,0	620
	12,7	36,0	570
56,8	0	59,0	520
	1,6	62,0	495
	12,7	52,5	380

уменьшения  $\Phi_{ж}$ . Изменение характера зависимости газопроницаемости от  $\Phi_{ж}$  можно, очевидно, объяснить появлением прерывной микрофазы гибких блоков в этой области концентраций [11, 12]. Таким образом, при  $\Phi_{ж} > 60 - 70\%$ , когда непрерывной является микрофаза жестких блоков, а микрофаза гибких блоков образует область конечных размеров, диффузия кислорода очень ограничена, и фотоокислительная стабильность ПУ с концентрацией жестких блоков  $> 60\%$  будет достаточно высокой и должна мало зависеть от  $\Phi_{ж}$ . При  $\Phi_{ж} > 60 - 70\%$  обе микрофазы (и гибких, и жестких блоков) являются непрерывными, диффузия кислорода возрастает по мере уменьшения  $\Phi_{ж}$ . Вследствие этого фотоокислительная стабильность ПУ в этой области заметно падает по мере уменьшения  $\Phi_{ж}$ , что выражается в увеличении содержания гель-фракции и изменения уровня прочностных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gardette Y.-L., Lemaire Y. // Polymer Degrad. and Stab. 1984. V. 6. P. 135.
2. Rek V., Brawar M. Y. // Elast. and Plast. 1980. V. 12. № 4. P. 245.
3. Schollenberger C. S., Stewart F. D. // Advances. Urethane Sci. and Technol. V. 2. Westport, 1973. P. 71.
4. Timm Th. // Kautschuk und Gummi. 1984. B. 37. № 12. S. 1021.
5. Невский Л. В., Тараканов О. Г., Беляков В. К. // Пласт. массы. 1966. № 7. С. 43.
6. Osawa Z., Cheu E.-L., Nagashima K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 2. P. 445.
7. Noack R., Schwetlick K. // Tetrahedron. 1974. B. 30. № 20. S. 3799.
8. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. 334 с.
9. Gardette Y.-L., Lemaire Y. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. S. 2723.
10. Козлова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: ВНИИСС, 1977. 183 с.
11. Летуновский М. П., Анисимов В. Н., Страхов В. В., Чижикова Н. А., Кураченков В. Н., Трофимович А. Н. // Пласт. массы. 1987. № 3. С. 23.
12. Tanioka A., Tazaki S., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 8. S. 585.

Научно-производственное объединение  
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию  
25.XII.1987