

© 1990 г. М. Н. Курганова, Т. К. Хлысталова, Н. Н. Жегалова,
В. В. Страхов, Б. В. Васильев

ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОЭФИРА

Гидролитическая стабильность сегментированных ПУ с одинаковой концентрацией жестких блоков обусловлена физической структурой полимера. По данным ДСК, с увеличением ММ олигоэфирной составляющей сегментированного ПУ при одинаковой концентрации жестких блоков степень фазового разделения увеличивается. Это приводит к возрастанию коэффициента диффузии воды в полимер и уменьшению гидролитической стабильности сегментированных ПУ.

Существенным недостатком сегментированных полиуретанов (**СПУ**) на основе сложных олигоэфиров является сравнительно низкая гидролитическая стабильность, обусловленная разрушением в первую очередь сложноэфирных групп при действии влаги [1, 2]. Установлено, что гидролитическая стабильность СПУ возрастает при увеличении концентрации жестких блоков в макромолекуле [3]. Представляло интерес изучить влияние ММ олигоэфира на гидролитическую стабильность СПУ с одинаковой концентрацией жестких блоков для целенаправленного получения СПУ, удовлетворяющих определенным эксплуатационным качествам.

Исследовали СПУ, синтезированные из 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), 1,4-бутандиола (БД), полигексаметиленгликольдицианата разной ММ (табл. 1), смеси полибутиленгликольдицианата с $M=500$ (П-526) и 2000 (П-515) (табл. 2) при соотношении групп NCO:OH = 1,02:1,00. Гидролитическую стабильность оценивали по изменению разрушающего напряжения при растяжении пленок, подвергнутых гидролизу при 343 ± 1 К, относительной влажности $98 \pm 2\%$ в течение 12 недель. Испытывали пять образцов, что обеспечивало точность $\pm 15\%$ при надежности 0,95.

Эффективные коэффициенты диффузии воды в СПУ определяли интервальным методом на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,001 кг/м при $303 \pm 0,1$ К, относительной влажности 90% и рассчитывали по прямолинейным участкам кривых в координатах $M/M_\infty - t^2$, где M — содержание воды, сорбированной пленкой за время t ; M_∞ — равновесное содержание сорбированной воды.

Сведения о структуре получали из данных рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-УМ1. Температурные переходы определяли методом ДСК с использованием калориметра ДСК-30 системы термического анализа TA-3000 фирмы «Меттлер». Скорость сканирования 5 град/мин.

Анализ изотерм сорбции воды СПУ с одинаковой концентрацией жестких блоков в рамках теории БЭТ [4] и методом Зимма — Ландберга [5] показал, что начальные участки изотерм описываются прямолинейной зависимостью, свидетельствующей о сорбции воды на специфических центрах, которыми в СПУ являются в первую очередь полярные уретановые и сложноэфирные группы. При увеличении парциального давления воды преобладающим становится взаимодействие вода — вода и наблюдается тенденция к образованию кластеров. Общее количество сорбированной воды может быть представлено в виде суммы количества воды, связанной непосредственно с полимером, и воды, входящей в кластеры.

На рис. 1 представлена зависимость функции кластерообразования G_{11}/\bar{V} , от объемной доли сорбированной воды. Вид функции одинаков для всех исследованных СПУ, однако процесс образования кластеров ($G_{11}/\bar{V}_1 > -1$) начинается при больших значениях объемной доли сорбированной воды в случае СПУ, синтезированных на основе олигоэфиров с увеличива-

Таблица 1

Характеристики СПУ на основе полигексаметиленгликольдипината различной ММ

Образец, №	<i>M</i>	[ПЭ] : [БД], мол. доли	Содержание жестких уретановых блоков, %	$[\eta]$, м ³ /кг	σ_0 , МПа	L_0 , %	σ_t^*/σ_0 , %	$D^{**} \cdot 10^3$, м ² /с	T_c , К	Температура плавления гибкой фазы, К
1	625	1,0 : 1,0	48,94	1,51	60	395	98	6	285	—
2	1015	1,0 : 2,1	48,86	1,60	66	422	89	8	298	—
3	2011	1,0 : 4,9	48,86	1,19	63	514	69	10	239	—
4	3060	1,0 : 7,8	48,56	1,06	52	507	41	12	—	309

* Значение разрушающего напряжения при растяжении через 12 недель гидролиза.

** Эффективный коэффициент диффузии воды при 303 К и 98%-ной относительной влажности.

Примечание. При комнатной температуре структура образцов 1 и 2 рентгеноаморфная, а образцов 3 и 4 — слабокристаллическая.

Таблица 2

Характеристики СПУ на основе полибутиленгликольдипината

Образец, №	Мольное соотношение [П-526] : [П-515] : [БД]	Содержание жестких уретановых блоков, %	$[\eta]$, м ³ /кг	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	σ_t/σ_0 , %	T_c , К
1	1 : 0 : 0,50	44,64	0,83	53	496	65	260
2	1 : 0,02 : 0,58	44,66	1,06	57	474	66	260
3	1 : 0,04 : 0,66	44,69	0,98	56	476	68	260
4	1 : 0,08 : 0,83	44,91	0,90	56	496	65	260
5	1 : 0,10 : 0,90	44,79	0,89	56	528	58	259
6	1 : 0,20 : 1,30	44,64	1,21	59	500	54	252
7	0 : 1 : 3,90	44,91	0,87	57	591	20	243

Примечание. При комнатной температуре структура СПУ рентгеноаморфная.

ющейся ММ. Следовательно, доля воды, связанной непосредственно с полимером, возрастает при увеличении ММ олигоэфира. Значения эффективных коэффициентов диффузии воды, рассчитанных из сорбционных кривых, увеличиваются в той же последовательности (табл. 1).

Эти факты свидетельствуют об увеличении доступности специфических центров сорбции, в том числе и сложноэфирных групп, молекулами воды с увеличением ММ олигоэфира, что должно привести к снижению гидролитической стабильности СПУ. Действительно, данные по изменению разрушающего напряжения пленок в процессе гидролиза показывают, что СПУ, синтезированный из олигоэфира с $M=3060$, менее устойчив к действию влаги, чем СПУ, синтезированный из олигоэфира с $M=625$. Можно предположить, что устойчивость к гидролизу обусловлена физической структурой полимера. По данным рентгеноструктурного анализа, СПУ, синтезированные на основе олигоэфиров с $M \leq 1000$ (табл. 1, образцы 1 и 2), рентгеноаморфны, а увеличение мольного содержания БД выше 4,9 (образцы 3 и 4) сопровождается появлением на дифрактограммах отчетливо различных рефлексов, положение которых отвечает микрофазе жестких блоков с низкой степенью упорядоченности.

Анализ кривых ДСК также свидетельствует о различиях в структуре исследуемых СПУ (рис. 2). Для образца 1 (кривая 1) интервал расстекловывания наблюдается в области 275–296 К. Этот переход можно отнести к появлению подвижности сегментов макромолекул, состоящих из статистически распределенных последовательностей олигоэфир — бутандиол — ди-

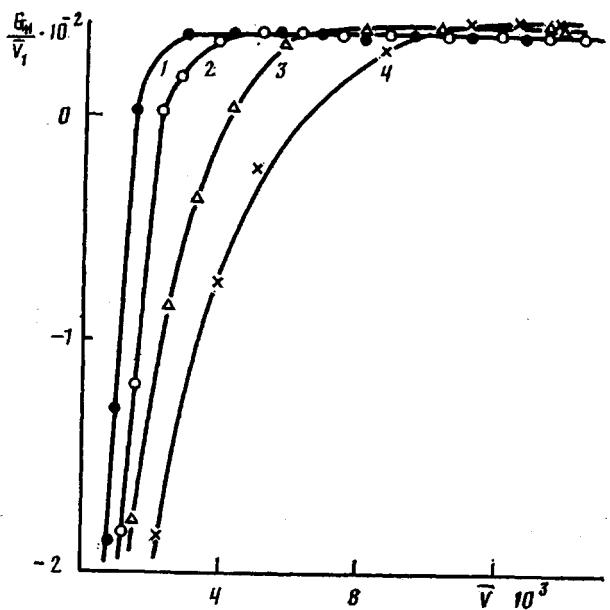


Рис. 1. Зависимость функции кластерообразования от объемной доли воды, сорбированной сегментированными ПУ на основе полигексаметиленгликольадипината с $M=625$ (1), 1015 (2), 2011 (3) и 3060 (4)

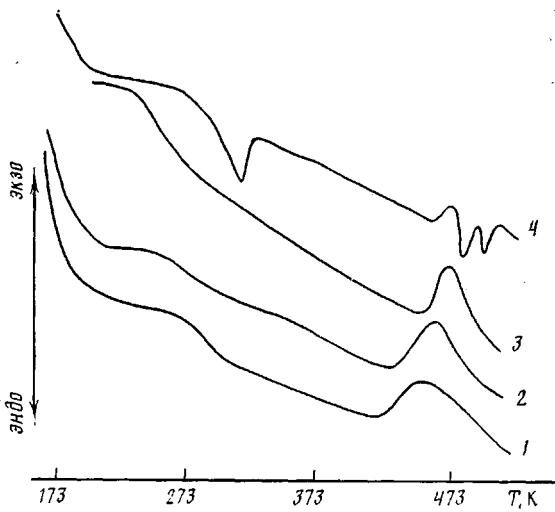


Рис. 2. Термограммы ДСК сегментированных ПУ с одинаковой концентрацией жестких блоков на основе полигексаметиленгликольадипината с $M=625$ (1), 1015 (2), 2011 (3) и 3060 (4)

изоцианат. При 451 К наблюдается экзоэффект, связанный, по-видимому, с упаковкой доменов жесткой фазы.

У образца 2 (кривая 2), в котором содержание БД увеличивается, расстекловывание начинается при более низкой температуре, а экзоэффект наблюдается при 457 К. Образец 3 имеет ярко выраженный интервал расстекловывания при 228–249 К, а при 470 К – экзоэффект, также связанный с упаковкой доменов жесткой фазы, т. е. в этом образце происходит выделение олигоэфира в отдельную фазу, кристаллизация которой затруднена из-за большого содержания доменов жесткой фазы (кривая 3). Образец 4

Показывает эндоэффект при 309 К, обусловленный плавлением отдельной олигоефирной фазы, и небольшой экзоэффект — уплотнение фазы жестких доменов с последующим плавлением кристаллитов жесткой фазы при 481 и 497 К (кривая 4).

Таким образом, с увеличением ММ олигоефирной составляющей СПУ при одинаковой концентрации жестких блоков степень фазового разделения повышается. Это приводит к увеличению подвижности олигоефирных сегментов макромолекулы, что облегчает диффузию молекул воды в глубь полимера.

Влияние гибкости олигоефирных сегментов на гидролитическую стабильность СПУ подтверждается исследованием гидролиза СПУ, синтезированных на основе смеси полибутиленгликольадипината разной ММ (табл. 2). Найдено, что пленки из этих СПУ рентгеноаморфны при комнатной температуре. При содержании П-515 до 10% (образцы 1—4) температура расстекловывания СПУ одинакова и соответствует появлению подвижности цепей П-526. Гидролитическая стабильность этих СПУ практически не различается. При содержании П-515 в количестве 20% наблюдается снижение температуры расстекловывания, гидролитическая стабильность СПУ также снизилась. Наименьшей гидролитической стабильностью обладает СПУ, синтезированный из гомоэфира П-515. Судя по данным ДСК, этот СПУ имеет наиболее разделенную структуру гибких и жестких сегментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reegan S. L., Frisch K. C. // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 5. № 16. P. 2733.
2. Хлысталова Т. К., Тараканов О. Г., Кафенгауз И. М., Залатин А. А., Непышневский В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 635.
3. Курганова М. Н., Хлысталова Т. К., Козлова Т. В., Страхов В. В. // Пласт. массы. 1987. № 11. С. 28.
4. Guillet J., Seytre G., May J.-F., Vallet G. // Polymer J. 1975. V. 7. № 1. P. 26.
5. Skirrow G., Joung K. R. // Polymer. 1974. V. 15. № 12. P. 771.

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
25.09.89

УДК 541(64+127):547.315.2

© 1990 г. А. В. Островская, В. В. Горобец, Н. В. Светлаков,
Л. М. Мусина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА

Методами ИК-спектроскопии и иодометрического титрования исследовали кинетические закономерности реакции эпоксидирования сополимеров бутадиена и винилиденхлорида с различным содержанием хлора. Определены суммарный порядок реакции и порядок реакции по каждому из реагирующих компонентов. С увеличением содержания хлора в сополимере скорость реакции падает. Определены энтальпия, энтропия и энергия активации реакции.

Цель данной работы — изучение реакций эпоксидирования сополимеров бутадиена и винилиденхлорида с различным содержанием хлора в молекуле.

Изучали сополимеры с содержанием хлора 9,67 (ГВХБ-8), 15 (ГВХБ-13) и 22,7% (ГВХБ-20).

Сополимеры получены методом эмульсионной радикальной сополимеризации в присутствии инициатора — гидропероксида изопропилбензола, регулятора ММ — додецилмеркаптана и эмульгатора — аммонийных солей