

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knlichikhin V. G., Vasil'eva O. V., Litvinov J. A., Antipov E. M., Parsamyan J. L., Platé N. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1991. V. 24. № 2. P. 363.
2. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забугина М. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 614.
3. Ishihara H., Kase S. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 1. P. 169.
4. Белинский Г. А. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: НПО «Химволокно», 1988. 215 с.
5. Sarlin J., Törmälä P. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 40. № 3/4. P. 453.
6. Васильева О. В., Добросол И. И., Парсамян И. Л., Куличихин В. Г. // Пласт. массы. 1991. № 6.
7. Семаков А. Н., Кантор Г. Я., Васильева О. В., Добросол И. И., Ходырев Б. С., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 161.
8. Kase S. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. № 11. P. 3279.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
06.05.91

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. А. В. Трезвова, О. Г. Фортунатов, Е. В. Золотова,
В. В. Орлов, В. Д. Ермакова, В. П. Новиков,
Г. И. Тимофеева

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ГИБКИХ И ЖЕСТКИХ БЛОКОВ

Методами седиментации и ЯМР ^{13}C -спектроскопии изучены молекулярные характеристики и структура макромолекул полиэфируретанмочевин, различающихся соотношением гибких и жестких блоков. Установлено, что длина жестких блоков полимеров постоянна для всех образцов серии. Предложено объяснение наблюдаемому явлению.

Возможность варьирования свойств блок-сополимеров путем изменения соотношения блоков при неизменности их химической природы в настоящее время широко используют на практике.

В опубликованной ранее работе [1] нами были приведены данные по изучению методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами надмолекулярной структуры полиэфируретанмочевин (ПЭУМ), различающихся соотношением гибких и жестких блоков. Была отмечена интересная особенность структуры — микронеоднородности надмолекулярной структуры, образованные жесткими блоками, имеют постоянные размеры ($\sim 30 \text{ \AA}$), не зависящие от доли жестких блоков в ПЭУМ. Это противоречило общепринятым представлениям о том, что увеличение доли жестких блоков в блок-сополимерах приводит (за счет увеличения их длины) к росту размеров микронеоднородностей.

Настоящая работа посвящена выяснению причины неизменности размеров микронеоднородностей жестких блоков в надмолекулярной структуре указанных ПЭУМ. В основу исследований было положено изучение строения макромолекул полимеров, так как оно в конечном счете определяет их надмолекулярную структуру.

Полимеры синтезировали в ДМАА на основе простого полиэфира (ПЭФ) (гибкий блок), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и этилендиамина (ЭДА) (жесткий блок). Синтез проводили, получая на первой стадии форполимер с концевыми изоцианатными группами на основе ПЭФ и МДИ, взятых в мольном соотношении 1 : 2. Затем путем последо-

вательного (постадийного) добавления двукратного избытка ЭДА и МДИ к форполимеру «наращивали» жесткий блок, получая полимер с заданным соотношением гибких и жестких блоков. Избыток ЭДА и МДИ брали по отношению к концевым группам растущей цепи ПЭУМ. По нашему представлению, при высокой реакционной способности МДИ и ЭДА [2] такой способ позволял получать полимеры с желаемым строением макромолекул.

Методами седиментации и ЯМР ^{13}C -спектроскопии изучали молекулярные характеристики и структуру макромолекул синтезированных полимеров, сведения о которых приведены в таблице. Для определения молекулярных характеристик ПЭУМ использовали метод приближения к седиментационному равновесию Арчибальда [3]. Он относится к методам седиментации в центробежном поле аналитической центрифуги (ультрацентрифуга МОМ-31-90), которые являются абсолютными методами определения молекулярных масс, свободными от каких-либо допущений о конформации и поведении макромолекул в разбавленном растворе. Для расчета \bar{M}_w определяли парциальный объем полимеров \bar{V} и плотность растворителя $\rho_0 = 0,936 \text{ г/см}^3$. Из экспериментов в границеобразующей ячейке рассчитывали инкремент показателя преломления dn/dc . Данные по седиментации позволили также оценить отношение среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы h^2 к ее длине L . Кроме того, в вискозиметре Уббелоде определяли характеристическую вязкость ПУМ.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на радиоспектрометре СХР-100 при частоте 25,7 МГц и комнатной температуре. Съемку спектров ПЭУМ проводили в растворе ДМАА с добавлением 10% дейтерированного трихлорметана. Концентрацию жестких блоков оценивали по относительной интенсивности сигнала 116,4 м. д., относящегося к углероду бензольного кольца, связанного с ЭДА, и 115,9 м. д., принадлежащего углероду бензольного кольца. Для идентификации спектров ПЭУМ получали спектры ЯМР ^{13}C исходных компонентов, форполимера и полимочевины на основе МДИ и ЭДА.

Данные ЯМР ^{13}C свидетельствуют о том, что длина жестких блоков любого полимера серии ограничена последовательностью, состоящей из двух фрагментов молекул МДИ, связанных одним фрагментом молекулы ЭДА. При этом максимальное количество жестких блоков, которое по предложенному способу синтеза можно ввести в макромолекулы полимера, не превышает 50%, так как в остальных случаях наблюдается образование гомополимера на основе ЭДА и МДИ. Важным является тот факт, что увеличение доли жестких блоков в макромолекулах, вопреки ожидаемому, происходит не за счет роста их длины, а за счет понижения M_w полимера. Данные таблицы свидетельствуют о том, что с увеличением доли жестких блоков в полимере растет равновесная жесткость макромолекул $A = h^2/L$, в связи с чем при различных молекулярных массах полимеров величины их характеристической вязкости постоянны.

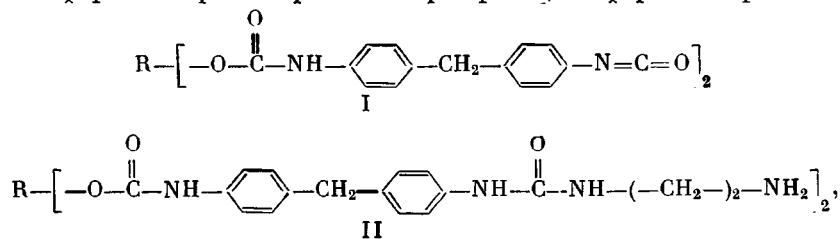
Молекулярные характеристики ПЭУМ с различной долей жестких блоков

Количество жестких блоков, мас.%		$[\eta]$, дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{V}, \text{ см}^3/\text{г}$	dn/dc	$h^2/L \cdot 10^{13}, \text{ нм}^2$
по условиям синтеза	по ЯМР ^{13}C					
21,6	21,4	0,76	73,0	0,932	0,0680	0,994
26,9	24,8	0,61	66,0	0,925	0,0762	0,998
30,8	31,7	0,71	61,0	0,918	0,0816	1,008
37,6	34,9	0,87	56,0	0,891	0,0972	1,188
44,0	44,6	0,80	46,5	0,870	0,1072	1,195

Таким образом, постоянство размеров микронеоднородностей надмолекулярной структуры ПЭУМ связано с неизменностью длины жестких блоков, образующих эти микронеоднородности.

Далее изложена теоретическая модель, объясняющая причину ограничения длины жестких блоков для данной серии полимеров. Она основана на проведенном нами ранее исследовании процесса структурообразования в концентрированных растворах одного из полимеров названной серии (содержащего 27 мас.% жестких блоков) в ДМАА [4]. Было установлено, что начиная с концентрации раствора ПЭУМ 7,9% (критическая концентрация структурообразования), вследствие термодинамической несовместимости гибких и жестких блоков, жесткие блоки способны объединяться в структурные образования типа «пачки».

Рассмотрим далее состав реакционной смеси на стадии добавления к форполимеру ЭДА. При поступлении ЭДА в реакционную систему в растворе одновременно присутствуют два типа молекул форполимера: с концевыми изоцианатными группами (I) и с концевыми аминогруппами (II), причем форполимер II образован при реакции форполимера I с ЭДА:



где R – фрагмент молекулы ПЭФ.

Логично предположить, что с учетом высокой концентрации реагирующих веществ (~30%) в реакционной системе будет происходить ассоциация жесткоцепных фрагментов молекул форполимеров подобно описанному выше процессу структурообразования в растворах ПЭУМ. Тогда вследствие возникающих стерических ограничений изоцианатные группы форполимера I будут реагировать не с аминогруппами свободного ЭДА, а с аминогруппами форполимера II. В этом случае образующиеся жесткие блоки будут представлять собой последовательность вида МДИ – ЭДА – МДИ, что и наблюдается в действительности. Можно предположить, что введение в реакцию вместо алифатического ароматического или циклоалифатического диамина приведет к образованию более длинных жестких блоков, поскольку они будут лишены конформационной подвижности, которой обладает форполимер II за счет фрагмента $-(CH_2)_2-$ молекул ЭДА.

На основе развивающихся представлений и с учетом общих закономерностей этого процесса поликонденсации легко можно объяснить понижение молекулярной массы ПЭУМ при введении в реакцию больших количеств МДИ и ЭДА, чем требуется для построения жестких блоков указанной выше структуры. Очевидно, что при этом происходит нарушение эквимольного соотношения реагентов, приводящее к уменьшению молекулярной массы полимера.

Полученные результаты требуют выяснения следующих вопросов. Во-первых, является ли наблюдаемый эффект общей закономерностью для полиуретановых блок-сополимеров? Во-вторых, зависит ли он от химической природы компонентов, составляющих жесткие блоки, и способа синтеза полимера?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Треззова А. В., Золотова Е. В., Веретенникова А. А., Разумова Л. Л. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симпоз. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Киев, 1989. С. 99.

2. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. // Химия полиуретанов. М., 1968.
3. Aechibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
4. Ильяков Е. В., Фортунатов О. Г., Трэзгова А. В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов». Устинов, 1986. С. 19.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров
Центральный научно-исследовательский
институт химии и механики

Поступила в редакцию
16.05.91

УДК 541.64 : 678.84

© 1991г. В. Г. Назаров, А. В. Дедов, А. А. Семенов

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕРЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Выполнена экспериментальная и теоретическая проверка применения математических моделей процесса потерь пластификаторов из материалов на основе ПВХ. В результате удалось скорректировать значения коэффициентов, полученных при решении уравнения, описывающего процесс потерь добавок различного назначения из полимерных материалов. При этом достигли достаточно высокого приближения расчетных и экспериментальных результатов, что свидетельствует о практической значимости модели. На основе одного из параметров модели исследована возможность прогнозирования характера механизма потерь пластификаторов, при этом учитывали изменение температуры и сред, контактирующих с пластифицированным материалом. Полученные данные свидетельствуют о возможности изменения диффузионного механизма потерь на механизм, зависящий от летучести пластификатора при переходе из области высоких температур в область нормальной температуры. В то же время при контакте с жидкостью или полимерным материалом потери пластификаторов в основном определяются их диффузией.

Срок эксплуатации материалов на основе пластифицированного ПВХ во многом зависит от потерь пластификаторов, что определяет практическую ценность моделирования этих процессов. Цель настоящей работы — оценка возможностей моделирования потерь пластификаторов из ПВХ при его контакте с различными средами.

Анализ существующих моделей, позволяющих прогнозировать потери пластификаторов [1—3], показывает, что они характеризуются рядом недостатков. Общим недостатком моделей является их эмпирический характер. Как правило, модели представляют собой математические зависимости с соответствующими коэффициентами, которые получены при обработке экспериментальных результатов исследований потерь определенных пластификаторов или группы однородных по химическому строению пластификаторов. Очевидно, модели обычно теряют свое значение при применении новых пластификаторов или при изменении условий эксплуатации (температуры и среды контакта). Частично последний фактор учтен в модели [1], в которой в регрессионных уравнениях в качестве переменных фигурируют содержание пластификатора, температура среды и время выдержки материала в среде. Кроме того, модели [1, 2] предназначены только для прогнозирования потерь в жидкие среды. Модель [3] можно использовать для прогнозирования потерь в воздух для случая, когда лимитирующей стадией процесса потерь является летучесть пластификатора.