

ного иодированного ПС. При этом наблюдается расщепление полос поглощения, соответствующих колебаниям монозамещенного бензольного кольца (области 700 и 1450 см<sup>-1</sup>), что указывает на наличие двух типов таких групп.

Для полученных образцов производных ПС методом ГПХ было изучено ММР (рисунок). Видно, что проведение реакции иодирования ПС сопровождается незначительным уменьшением ММ образцов и значений полидисперсности, аналогично описанным в работе [1]. Реакция ацетиленовой конденсации сопровождается протеканием побочных макромолекулярных реакций спивки, что, по-видимому, связано с реакцией окислительно-воздушного сочетания иодированного ПС, хорошо известной для индивидуальных иодаренов [3]. Однако протекание таких реакций не столь существенно, в связи с чем молекулярно-массовые характеристики и степень полидисперсности образцов ПС после осуществления указанных последовательных реакций изменяются незначительно.

Таким образом, реакции ацетиленовой конденсации с использованием полимерных субстратов могут быть с успехом использованы для проведения полимераналогичных превращений высокомолекулярных иодаренов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдина Н. Д., Райда В. С., Васильева О. Л., Денискин В. В., Степанец М. И., Ситников А. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1204.
2. Васильева О. Л., Райда В. С., Сироткина Е. Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С.
3. Меркушев Е. Б., Шварцберг М. С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. Томск, 1978. С. 97.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1983. С. 541.
5. Губен И., Вейль Т. Метод органической химии. Т. 2. М., 1967. С. 1032.
6. Trumbo D. L., Marvel C. S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 1027.

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
Томск

Поступила в редакцию  
11.11.91

УДК 541.64:532.73

© 1992 г. Э. Н. Терешатова, В. В. Терешатов,  
В. П. Бегишев, М. А. Макарова

#### О ВЫБОРЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СЕТКИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Рассмотрено влияние различных растворителей на результаты определения методом Клаффа – Глэдинга параметров физической и химической сетки сегментированных полиуретанов с уретанмочевинными жесткими блоками и олигодиеновыми и олигоокситетраметиленовыми гибкими сегментами. Показано, что традиционные растворители (МЭК, ТГФ и диоксан) малозэффективны для определения параметра химической сетки таких полиуретанов. Представлены экспериментальные данные определения параметров физической и химической сетки сегментированных полиуретанов с использованием толуола и трибутилfosфата в качестве растворителей.

Для выяснения структуры пространственной сетки сегментированных полиуретанов (СПУ) в работах [1–3] исследовали равновесно набухшие образцы в двух растворителях различной полярности. При этом для определения параметров сетки методом Клаффа – Глэдинга [4] в качестве одного из компонентов использовали малополярное соединение – толуол, а в качестве другого – полярный растворитель.

Как отмечается в работе [1], набухание в толуоле не затрагивает домены, образующиеся в полиуретане в результате микрофазового разделения. Исходя из данных равновесного модуля сжатия при малых деформациях (до 10%) набухших до равновесия в толуоле образцов, рассчитывали общую концентрацию  $N_{dx}$  эластически активных цепей (КЭАЦ), обусловленную химическими спивками и физической сеткой, узлами которой являются домены [1, 2].

Для определения  $N_x$  в перечисленных работах использовали МЭК [1] и ТГФ [2, 3]. В работе [1] авторы пришли к выводу, что МЭК лишь частично разрушает домены в полибутадиенуретанах с алифатическими диолами в качестве отвердителя. В работе [2] имеется обоснование выбора ТГФ для определения параметра  $N_x$  химической сетки сегментированных сложных полизифируретанов. Установлено, что образцы без избытка отвердителя (бутандиола) полностью растворяются в ТГФ. Однако линейные аналоги СПУ не всегда могут быть получены. Таким образом, вопрос выбора растворителей для определения параметров сетки СПУ различного химического строения пока еще надо разработать.

В настоящей работе представлены обоснование и результаты выбора растворителей для определения параметров сетки СПУ с жесткими уретаночевинными блоками, полученными при использовании в качестве отвердителя олигомерного макроизоцианата метилен-бис-*o*-хлоранилина (Диамета X) и его смесей с полиолами.

Исследовали полиуретановые эластомеры (ПУЭ) с различным строением жестких и гибких сегментов. Для синтеза СПУ использовали промышленный форполимер СКУ-ДФ-2 с  $M \sim 2400$ , полученный взаимодействием олигобутадиендиола с двойным избытком 2,4-толуилендиизоцианата и форполимер СКУ-ПФЛ-100 с  $M \sim 1400$  на основе олигоокситетраметиленгликоля, обработанного двойным избытком указанного диизоцианата. Компоненты, использованные для отверждения форполимеров: Диамет X, трехфункциональный олигооксипропиленгликоль (Лапрол 373) с  $M=370$ , трехфункциональный промышленный сополимер окиси этилена и окиси пропилена с концентрацией гидроксильных групп 1,0% (Лапрол 5003-2Б-10) и  $M \sim 5100$ . Диамет X растворяли в диоктилсебацинате (ДОС), диоктиладипинате (ДОА) и трибутилfosфате (ТБФ), а также в олигомерах.

В опытах 1–6 (табл. 1) СКУ-ДФ-2 отверждали одним Диаметом X. С целью варьирования химических спивок изменили молярное соотношение СКУ-ДФ-2 и Диамета X: 1,05 (опыты 1 и 2); 0,9 (опыт 3); 0,8 (опыт 4); 0,67 (опыт 5); 1,2 (опыт 6). Образцы содержали различные количества ДОС: 16,7% (опыты 1 и 3); 33,3% (опыт 2); 23,1% (опыты 4 и 5). Образцы опыта 6 содержали 16,7% ТБФ; соотношение NCO : NH<sub>2</sub> = 1,2. В опыте 7 форполимер СКУ-ПФЛ-100 отверждали Диаметом X, растворенным в ДОА (NCO : NH<sub>2</sub> = 1,2; 16,7% ДОА в составе СПУ).

Для сравнения были приготовлены две композиции без Диамета X. В опытах 8 и 11 СКУ-ДФ-2 отверждали соответственно Лапролом 373 и Лапролом 5003-2Б-10 (соотношение NCO : OH = 1,05). В составах 9, 10, 12 использовали смешанный отвердитель СКУ-ДФ-2: на 1,05 моля СКУ-ДФ-2 брали 0,5 моля Лапрола 5003-2Б-10 и 0,5 моля Диамета X (опыт 12); 0,8 моля Лапрола 373 и 0,2 моля Диамета X (опыт 9); 0,5 моля Лапрола 373 и 0,5 моля Диамета X (опыт 10). Для построения

Таблица 1

## Результаты определения равновесного набухания и параметров сетки ПУЭ

№ опыт	$\rho$ , кг/ м <sup>3</sup>	$Q_V$	$N \cdot 10^{-2}$ , моль/м <sup>3</sup>	$Q_V$	$N \cdot 10^{-2}$ , моль/м <sup>3</sup>	$Q_V$	$N \cdot 10^{-2}$ , моль/м <sup>3</sup>	$Q_V$	$N \cdot 10^{-2}$ , моль/м <sup>3</sup>	$Q_V$	$N \cdot 10^{-2}$ , моль/м <sup>3</sup>
		толуол		ТГФ		МЭК		диоксан		ТБФ	
1	996	1,56	10,31	0,46	7,68	1,08	4,09	3,76	1,21	5,12	0,55
2	986	2,09	5,29	0,52	4,34	1,40	2,33	6,22	0,39	11,15	0,19
3	999	1,74	7,72	0,49	7,31	1,11	3,84	7,88	0,27	18,48	0,10
4	1001	2,41	4,39	0,49	—	1,75	1,32	14,3	0,17	∞	—
5	1003	4,46	1,45	0,47	—	3,29	—	∞	—	∞	—
6	984	2,63	4,02	0,57	3,94	1,45	1,85	3,44	1,41	4,21	0,83
7	1140	0,86	18,31	2,06	—	1,40	7,33	1,86	3,11	7,22	0,38
8	972	2,42	3,52	1,84	3,61	1,01	5,35	2,08	3,40	1,48	3,48
9	979	2,26	3,94	1,72	3,70	0,98	5,44	1,97	3,45	1,62	3,09
10	990	2,00	6,29	0,47	—	0,99	5,53	2,42	2,87	2,19	2,37
11	991	4,11	1,84	2,79	1,81	3,98	1,71	3,42	1,78	2,54	1,89
12	997	2,42	5,0	1,00	3,24	2,68	1,23	4,06	1,25	4,32	0,83

зависимости параметров сетки  $N_{dx}$ ,  $N_x$  и  $N_d = N_{dx} - N_x$  (параметр физической сетки, узлами которой являются домены) от молярной доли Диаметра  $X$  в смеси с Лапролом 373 дополнительно готовили композиции с содержанием 0,9; 0,7 и 0,6 моля Лапрола.

Отверженные в течение 4 сут при температуре  $80 \pm 1^\circ$  образцы перед испытаниями дополнительно выдерживали до 60 сут при температуре  $25 \pm 2^\circ$ . Плотность образцов в виде таблеток диаметром 0,007 м и высотой 0,005 м определяли пикнометрическим методом. Имеющиеся в них низкомолекулярные компоненты предварительно экстрагировали в толуоле при температуре  $25 \pm 1^\circ$ . При этом определяли равновесное объемное набухание образцов  $Q_V$  и эффективную КЭАЦ  $N_{dx}$  методом Клаффа — Глэдинга. После испарения толуола таблетки выдерживали до равновесия еще в четырех жидкостях: МЭК, ТГФ, диоксане и ТБФ. Определяли величину  $Q_V$  и эффективную КЭАЦ, которую также обозначили символом  $N$ , но пока без индекса.

Оказалось, что наименьшая величина параметра  $N$  наблюдается для образцов, набухших в ТБФ (табл. 1, образцы 1–3, 6, 7, 9, 10, 12). Больше, чем в других жидкостях, набухли СПУ, отверженные одним ароматическим диамином. Образцы композиции с недостатком NCO-групп (образцы 4 и 5) полностью растворились в ТБФ (несшитые образцы). Исходя из этого, можно полагать, что ТБФ полностью разрушает сетку, обусловленную физическими связями, и параметр  $N$ , определенный на набухших до равновесия в ТБФ образцах, является параметром химической сетки  $N_x$ .

На рис. 1 приведены зависимости эффективной КЭАЦ  $N$  в ПУЭ (образец 6, NCO : NH<sub>2</sub> = 1,2) от объемного набухания  $q_v$  в МЭК, диоксане и ТБФ (КЭАЦ определяли для образцов с различным количеством растворителя). На кривой зависимости параметра  $N$  от набухания  $q_v$  образцов в ТБФ имеется участок, на котором с увеличением количества ТБФ в набухшем геле величина  $N$  перестает меняться (рис. 1, кривая 3). Следовательно, физические связи в ПУЭ полностью разрушаются до его предельного набухания  $Q_V$  в ТБФ и в соответствии с работой [5] наименьшая величина  $N = N_x$ . Кривые зависимости параметра  $N$  от  $q_v$  для образцов, набухших в МЭК и диоксане, не имеют плато. ТГФ и МЭК вообще плохо совмещаются с композициями, отверженными одним Диаметром  $X$  (табл. 1).

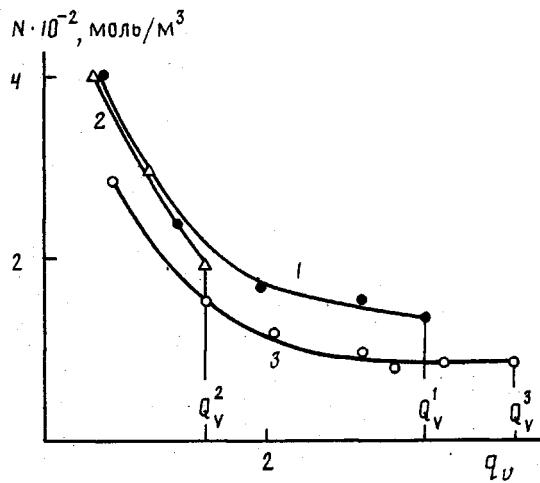


Рис. 1. Зависимость эффективного параметра  $N$  пространственной сетки СПУ (опыт 6) от его набухания в диоксане (1), МЭК (2) и в ТБФ (3)

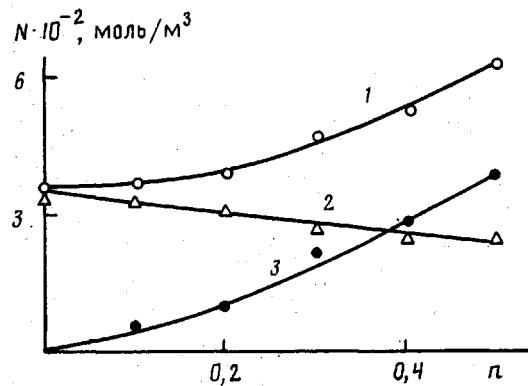


Рис. 2. Зависимости параметров физической и химической сетки  $N_{dx}$  (1),  $N_x$  (2) и  $N_d$  (3) полибутиадиенуретанамочевины от молярной доли Диамета  $X$  в смеси с Лапролом 373

В табл. 2 даны значения параметра взаимодействия  $\chi_1$  ТБФ с исследуемыми ПУЭ, рассчитанные по уравнению Флори – Ренера, исходя из данных по  $Q_V$  и  $N=N_x$ . Видно, что во всех случаях  $\chi_1 < 0,5$ . Следовательно, если бы отсутствовали химические спивки, все образцы ПУЭ растворились бы в ТБФ.

Если в расчет параметра взаимодействия других растворителей с ПУЭ принять  $N_x$  (а не параметр  $N$ , определенный с применением этих растворителей) и функциональность всех набухших сеток  $f=3$ , то окажется, что параметр взаимодействия с СПУ (отвердитель – Диамет  $X$ )  $\chi_1 > 0,5$  (табл. 2, образцы 1–3, 6, 7). Следовательно, диоксан, МЭК и ТГФ не способны полностью разрушить физическую сетку СПУ и предположение, что  $N=N_x$  является неверным (растворимость образцов опыта 5 в диоксане для СПУ на основе СКУ-ДФ-2 не типична и обусловлена низкой ММ полимерных цепей ( $M < 10\,000$  из-за большого недостатка NCO-групп)).

Таблица 2

## Значения параметра взаимодействия растворителей с ПУЭ

Опыт. №	$\chi^*$				$\chi_1$
	толуол	ТГФ	МЭК	диоксан	
1	0.67	1.00	0.75	0.54	0.31
2	0.63	0.96	0.70	0.52	0.24
3	0.67	0.98	0.75	0.52	0.16
6	0.56	0.92	0.68	0.53	0.30
7	0.80	0.63	0.70	0.65	0.25
8	0.42	0.55	0.71	0.52	0.42
9	0.47	0.58	0.72	0.55	0.41
10	0.54	0.98	0.74	0.52	0.33
11	0.36	0.52	0.41	0.47	0.35
12	0.58	0.76	0.60	0.50	0.38

Как и следовало ожидать, значения параметров  $N$  для ПУЭ (опыты 8 и 11) без уретанмочевинных блоков практически одинаковы при использовании различных растворителей, в том числе ТБФ и толуола. Параметр физической сетки  $N_d=0$ . Применение толуола и ТБФ позволяет обнаружить сетку физических связей, обусловленную жесткой микрофазой при малой молярной доле  $n_1$ . Диаметра  $X$  в системе отверждения СПУ. На рис. 2 приведены зависимости от  $n_1$  параметра  $N_{dx}$  общей эффективной сетки, определенного для образцов, равновесно набухших в толуоле, параметров  $N_x$  (для набухания использовали ТБФ) и  $N_d$ . Кривые построены для полиуретана на основе СКУ-ДФ-2, отверженного смесью Диаметра  $X$  с Лапролом 373. Уже при молярной доле Диаметра  $X$   $n_1=0.2$  разность  $N_{dx}-N_x=N_d$  достигает 88 моль/м<sup>3</sup>.

В заключение следует отметить, что изначальный выбор ТБФ для определения параметра  $N_x$  был сделан с учетом опубликованных данных по взаимодействию ТБФ с полиуретанами, полученных методом ИК-спектроскопии [6]. Составы ПУЭ были выбраны, исходя из общезвестных представлений о микрофазовом разделении в композициях с уретанмочевинными группировками [7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cohen D., Siegmann A., Narkis M. // Polym Eng and Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 286.
2. Kontou E., Spathis G., Niaourakis M., Kefalas V. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 7. P. 636.
3. Кузьмина Г. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1988.
4. Cluff E. E., Gladning E. K., Pariser R. // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 2. P. 341.
5. Терешатов В. В., Сеничев В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 848.
6. Карманов В. И., Терешатов В. В., Балашова М. Н. // Физикохимия полимерных смесей. Свердловск, 1990. С. 24.
7. Керка Ю. Ю., Онищенко З. В., Кутянина В. С., Шелковников Л. А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев, 1989. 232 с.

Институт технической химии  
Уральского отделения  
Российской академии наук,  
Пермь

Поступила в редакцию  
14.11.91