

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И СКОРОСТИ ВЗАИМОРАСТВОРЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2008 г. Ю. М. Михайлов*, Л. В. Ганина*, В. В. Терешатов**,
Н. В. Шапаева*, Е. Н. Макарова*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

**Институт технической химии Российской академии наук.
Уральское отделение

614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 3

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Принята в печать 27.09.2007 г.

Микроинтерференционным методом в интервале 20–130°C исследованы взаимодиффузия и фазовое равновесие в области аморфного расслоения для ряда бинарных систем на основе олигоэфирдиола, бутандиолов и диизоцианатов, являющихся компонентами полиуретановых блок-сополимеров. Для всех изученных систем в области взаиморастворения определены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии. Для систем, образованных ограниченно-совместимыми компонентами, установлены концентрационные пределы термодинамически неустойчивых растворов. С помощью электронного просвечивающего микроскопа оценена структура полимеров, синтезированных как в области однофазовых растворов реакционных компонентов, так и в области составов фазового распада.

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретановые блок-сополимеры с чередующимися гибкими и жесткими блоками обладают свойствами термоэластопластов и находят широкое практическое применение в различных областях техники [1–4].

Для обеспечения их управляемого синтеза особое значение приобретают сведения о ходе процесса взаиморастворения компонентов, химически взаимодействующих друг с другом. Публикации по данной проблеме для компонентов уретанообразующих систем, за редким исключением [5, 6], отсутствуют.

В этой связи были исследованы взаимодиффузия и фазовое равновесие в области аморфного расслоения для ряда бинарных систем на основе распространенных компонентов полиуретановых блок-сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По химическому строению полиуретановые термоэластопласти являются блок-сополимера-

ми типа (АБ)_n или АБА, где А – гибкая олигоэфирная часть полимерной цепи, а Б – жесткая сеткообразующая часть полимерной молекулы [1].

В качестве компонентов для получения полиуретановых блок-сополимеров использовали диизоцианаты: дифенилметандиизоцианат (**МДИ**) или толуилендиизоцианат (**ТДИ**) и олигоэфирдиол (**ОЭ**) с $M_n = 2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.1$, изготовленный на основе сополимера 25 мас. % 1,3-бутандиола, 25 мас. % этиленгликоля и 50 мас. % себациновой кислоты. Удлинителем цепи служил 1,4-бутандиол (**1,4-БД**) или 1,3-бутандиол (**1,3-БД**).

ТДИ и бутандиолы перед исследованием очищали перегонкой под вакуумом. МДИ очищали сублимацией в вакууме (1.32 Па) при 120°C.

Поскольку одним из путей получения полиуретановых блок-сополимеров является двустадийный синтез с предварительным получением форполимера, в настоящей работе были исследованы эти системы. Форполимеры получали из ОЭ и МДИ (**ФП-1**) и ОЭ и ТДИ (**ФП-2**) в пропорции, обеспечивающей соотношение реакционно-спо-

E-mail: ganina@icp.ac.ru (Ганина Людмила Владимировна).

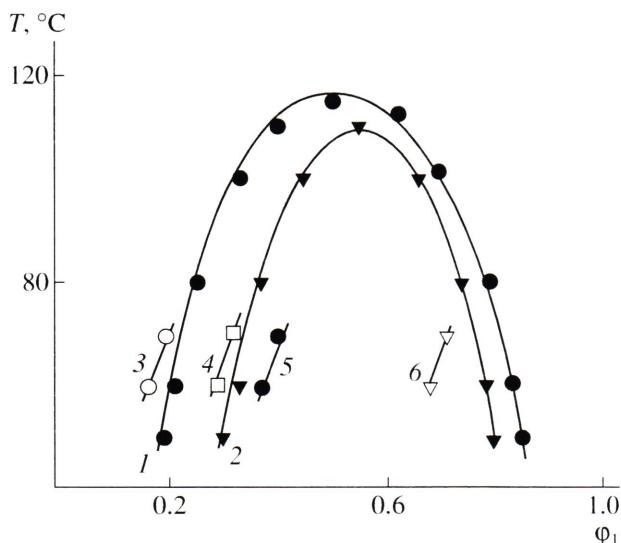


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах ОЭ-1,4-БД (1), ОЭ-1,3-БД (2), МДИ-1,3-БД (3), ТДИ-1,3-БД (4), МДИ-1,4-БД (5) и ТДИ-1,4-БД (6). Здесь и на рис. 2, 4 и 5 ϕ_1 – массовая доля БД.

собных изоцианатных и гидроксильных групп, равное 2 : 1.

Процесс взаиморастворения исходных компонентов исследовали интерференционным микрометодом в интервале 20–120°C.

Для реакционно-способных систем (ОЭ-диизоцианаты, БД-диизоцианаты) использование методики, основанной на анализе зон взаиморасстворения, может быть осложнено из-за развития химических процессов между компонентами, поэтому время исследования не превышало 5–10 мин. В соответствии с работой [5] в таком временном интервале химический процесс в подобных системах в отсутствие катализаторов не успевает произойти.

Методики расчета коэффициентов диффузии и построения диаграмм фазового состояния не отличались от описанных ранее [7].

Структуру синтезированных полиуретановых блок-сополимеров выявляли травлением образцов ионами кислорода в течение 45–50 мин при остаточном давлении 10^3 Па с помощью универсального вакуумного поста фирмы “Edwards”. Структуру исследовали методом реплик [8] с применением просвечивающего электронного микроскопа “Philips EM-301”. Полученные изобра-

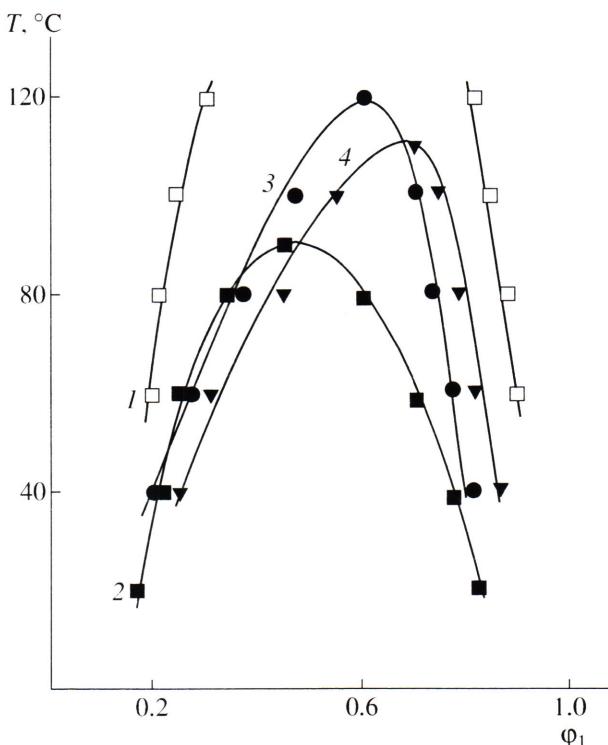


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния в системах ФП-1-1,3-БД (1), ФП-1-1,4-БД (2), ФП-2-1,4-БД (3) и ФП-2-1,3-БД (4).

жения обрабатывали с помощью программы ImageScope M.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Системы ОЭ-диизоцианаты в изученном интервале температур характеризуются полной термодинамической совместимостью и образуют непрерывный спектр растворов во всем диапазоне составов. ОЭ, ФП-1, ФП-2 и диизоцианаты с обоими бутандиолами совместимы ограниченно. Сведения о взаимной растворимости ограниченно-совместимых компонентов в виде диаграмм фазового состояния и их фрагментов для ряда систем представлены на рис. 1 и 2. Видно, что с повышением температуры термодинамическая совместимость компонентов возрастает.

Анализ диаграмм фазового состояния (рис. 1) показывает, что ОЭ лучше растворяется в 1,3-БД, чем в 1,4-БД, а диизоцианаты, наоборот, лучше растворяются в 1,4-БД, чем в 1,3-БД. Из рис. 1 также следует, что растворимость компонентов изменяется в ряду МДИ-1,3-БД < ТДИ-1,3-БД < МДИ-1,4-БД < ТДИ-1,4-БД. Термодинамиче-

ская совместимость бутандиолов с МДИ хуже, чем с ТДИ. Ограниченнная совместимость форполимеров на основе соответствующих диизоцианатов с бутандиолами изменяется следующим образом: ФП-1-1,3-БД < ФП-1-1,4-БД < ФП-2-1,4-БД < < ФП-2-1,3-БД (рис. 2).

Полученные данные о фазово-границных концентрациях для ряда систем интерпретировали в рамках теории Флори–Хаггинса [9]. Для этого использовали выражение:

$$\chi_{12} = \frac{\left[\ln \phi_1' + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \phi_2' \right] - \left[\ln \phi_1'' + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \phi_2'' \right]}{\left[\left(\phi_2''\right)^2 - \left(\phi_2'\right)^2 \right]},$$

Линейные зависимости параметра χ_{12} от обратной температуры экстраполировали на значение χ_{kp} , найденное по соотношению

$$\chi_{kp} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}} + \frac{\bar{V}_1}{2\bar{V}_2}$$

В этих формулах ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли компонентов, \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – их мольный объем, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса; штрихи обозначены символы, соответствующие находящимся в равновесии фазам. Найденные таким образом значения критических точек неплохо согласуются с подавляющим большинством из тех ВКТР, которые удалось обнаружить экспериментально (таблица).

Для всех изученных систем были определены коэффициенты взаимодиффузии D_V . На рис. 3 приведены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ОЭ–диизоцианаты МДИ (ТДИ) при 60°C, что соответствует температуре синтеза полиуретанов. Коэффициенты взаимодиффузии более крупной молекулы МДИ заметно ниже по сравнению с ТДИ. Концентрационные зависимости D_V имеют прогиб в средней области составов, характерный для систем на основе химически взаимодействующих компонентов [5].

Наблюдаемые концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ОЭ–БД при 60°C свидетельствуют о том, что 1,4-БД имеет более высокую скорость массопереноса по сравнению с 1,3-БД (рис. 4).

Параметры критических точек в системах ОЭ, ФП–БД

Система	χ_{kp}	ВКТР, °C (расчет/эксперимент)
ОЭ–1,3-БД	0.747	125/118
ОЭ–1,4-БД	0.747	115/112
ФП-1-1,3-БД	0.759	195/–
ФП-1-1,4-БД	0.759	95/90
ФП-2-1,3-БД	0.767	120/110
ФП-2-1,4-БД	0.767	131/120

Анализ концентрационных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии бутандиолов с диизоцианатами и форполимерами на их основе (рис. 5) показал, что скорость массопереноса бутандиолов в форполимеры ниже, чем в диизоцианаты. При этом коэффициент взаимодиффузии D_V 1,4-БД в форполимеры немного выше, чем 1,3-БД. Следует отметить, что значения D_V при $\phi_1 \rightarrow 0$ (ϕ_1 – концентрация бутандиола) в системах на основе ТДИ несколько выше по сравнению с МДИ и более резко зависят от состава.

Коэффициенты взаимодиффузии бутандиолов на рис. 4 и 5 резко падают при подходе к границе двухфазной области, что традиционно объясняют влиянием уменьшения термодинамической поправки в уравнении термодинамической теории диффузии [10].

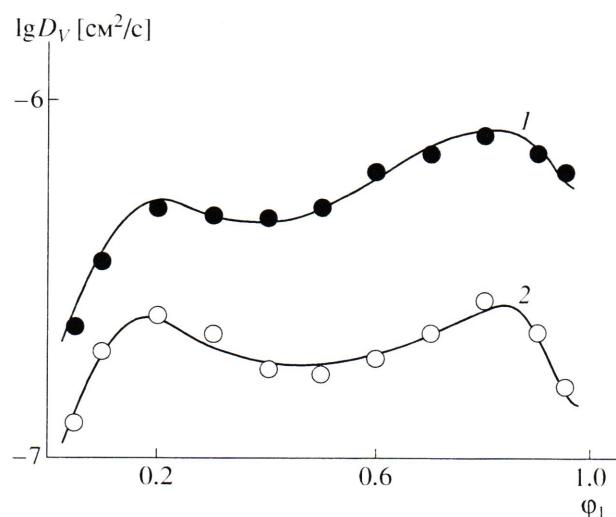


Рис. 3. Зависимость D_V от состава в системах ОЭ–ТДИ (1) и ОЭ–МДИ (2). $T = 60^\circ\text{C}$. ϕ_1 – массовая доля диизоцианата.

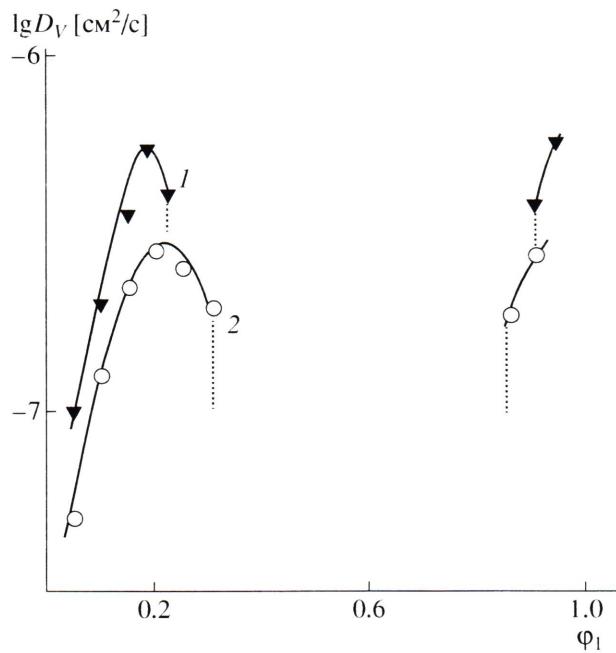


Рис. 4. Зависимость D_V от состава в системах ОЭ-1,4-БД (1) и ОЭ-1,3-БД (2). $T = 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, полученные данные указывают на существенное влияние природы компонентов, составляющих полиуретановый блок-сополимер, на их скорость массопереноса и термодинамическую совместимость. Это позволяет предположить, что состав реакционной системы должен заметно влиять на структуру формирующегося полиуретанового блок-сополимера.

В этой связи из серии экспериментальных образцов были выбраны два с заведомо отличающейся светорассеивающей способностью. Образ-

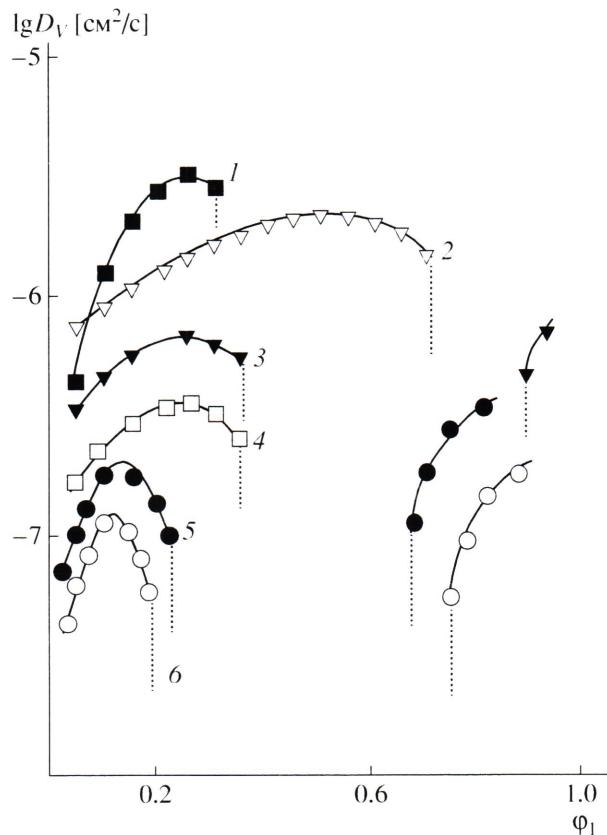


Рис. 5. Зависимость D_V от состава в системах ТДИ-1,3-БД (1), ТДИ-1,4-БД (2), МДИ-1,4-БД (3), ФП-2-1,3-БД (4), ФП-1-1,4-БД (5) и ФП-1-1,3-БД (6). $T = 60^\circ\text{C}$.

зец ПУ-1 на основе ФП-1 и 1,3-БД обладает слабой светорассеивающей способностью, ПУ-2 на основе ФП-2 и 1,3-БД – прозрачный. Анализ диаграмм фазового состояния форполимеров и 1,3-БД, из которых были синтезированы данные

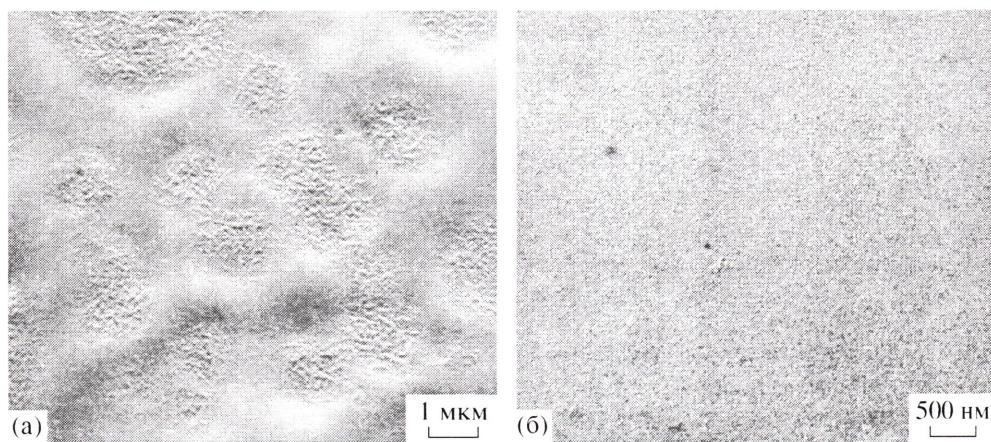


Рис. 6. Электронная микрофотография: а – ПУ-1 и б – ПУ-2.

сополимеры (рис. 2, кривые 1 и 4), показал, что при смешении компонентов система попадает в область фазового распада (соотношение ФП-1 : 1,3-БД = 19 мас. % в соответствии с диаграммой фазового состояния и 23 мас. % – реальное соотношение исходных компонентов ФП-1 и 1,3-БД). В случае ПУ-2 (на границе фаз соотношение ФП-2 к 1,3-БД в соответствии с диаграммой фазового состояния составляет 32 мас. %, что превышает концентрацию состава исходных компонентов ФП-1 и 1,3-БД, равную 13.1 мас. %), т.е. после смешения ФП-2 и 1,3-БД, реакционная система гомогенна. Результаты структурных исследований обоих образцов с помощью электронного просвечивающего микроскопа подтверждают структурную неоднородность в ПУ-1 и гомогенность образца ПУ-2 (рис. 6).

Авторы выражают благодарность В.В. Матвееву за проведение анализа структуры синтезированных ПУ с помощью электронного просвечивающего микроскопа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уретановые термоэластопласти. // Термоэластопласти / Под ред. Моисеева В.В. М.: Химия, 1985.
2. Sanchez-Adsuar M.S., Martin-Martinez J.M., Papon E., Villenave J.-J. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 11. P.1599.
3. Терешатов В.В., Макарова Э.Н., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2019.
4. Ганина Л.В., Калмыков Ю.Б., Бадамшина Э.Р., Михайлов Ю.М. // Тез. докл. Третьей Всерос. Карагинской конф. "Полимеры-2004". М.; МГУ, 2004. Т. 1. С. 234.
5. Михайлов Ю.М., Батурина С.М., Ганина Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 51.
6. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 75.
7. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
8. Рабек Я.Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
9. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Smirnov V. S., Shapayeva N.V., Estrin Ya.J., Rozenberg B.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 6. С. 953.
10. Haase R. Thermodinamik der Irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Steinkopff, 1963.

Effects of Phase Equilibrium and the Rate of Mutual Dissolution of Reactants on the Formation of Polyurethane Block Copolymers

Yu. M. Mikhailov^a, L. V. Ganina^a, V. V. Tereshatov^b, N. V. Shapaeva^a, and E. N. Makarova^a

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 3, Perm, 614013 Russia

e-mail: ganina@icp.ac.ru

Abstract—Interdiffusion and phase equilibrium in the region of amorphous separation were investigated by means of the microinterference technique at 20–130°C for a number of binary systems based on oligoesterdiol, butanediols, and diisocyanates—components of polyurethane block copolymers. The concentration dependences of interdiffusion coefficients in the mutual dissolution region were determined for all test systems. For systems composed of partially compatible components, the concentration limits of thermodynamically unstable solutions were established. By means of transmission electron microscopy, the structure of polymers synthesized both in the region of single-phase solutions of the reactants and in the phase separation region assessed.