

Я. М. ЯБКО, С. Л. ПОЛИНСКИЙ, В. И. ЖДАНОВА, И. Н. ВЛОДАВЕЦ

ДИСПЕРСНЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 15 VII 1969)

Получение высокомолекулярных конденсационных структур из метастабильных растворов эластомеров представляет особый интерес в связи с возможностью их использования для изготовления волокнисто-пористых материалов различного назначения.

Линейные полиэфируретаны (ПЭУ) представляют собой класс веществ, свойства которых могут варьировать в широких пределах ⁽¹⁾; некоторые из них дают материалы, сочетающие высокую эластичность с значитель-

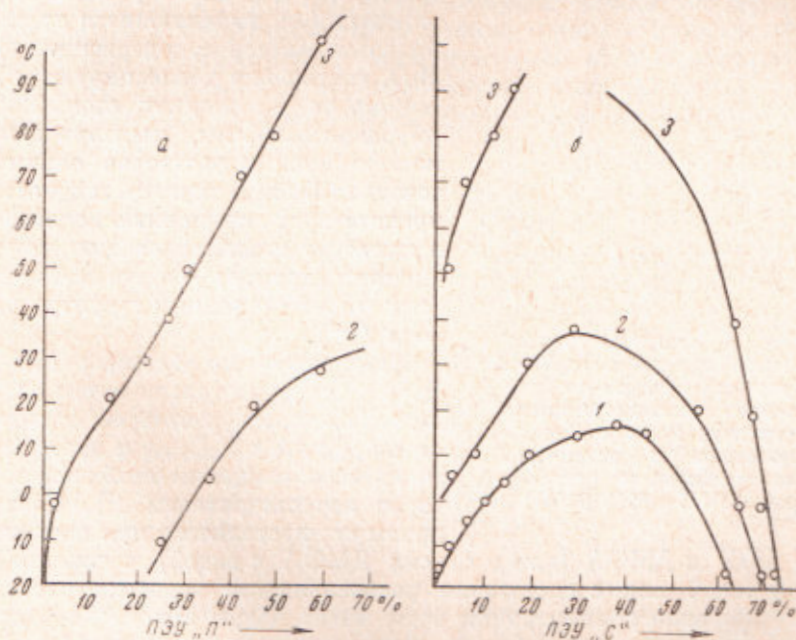


Рис. 1. Диаграммы состояний систем ПЭУ — ДМФА — Н₂О: границы области метастабильных состояний растворов ПЭУ П (а) и ПЭУ С (б). Состав растворителя: 1 — 100% ДМФА, 2 — 95% ДМФА + 5% Н₂О, 3 — 90% ДМФА + 10% Н₂О

ной прочностью. Из их числа были выбраны два образца: один — ПЭУ на основе простого полиэфира (П) — продукт взаимодействия полиоксипропилендиола с молекулярной массой около 2000, гидразингидрата и толулендиизоцианата, другой — ПЭУ на основе сложного полиэфира (С) — продукт взаимодействия поликапролактона, бутандиола и дифенилметандиизоцианата.

Полимер П легко растворяется в диметилформамиде (ДМФА) на холоду, образуя устойчивые гомогенные растворы любых концентраций, при

комнатной температуре и ниже (до -15°), не обнаруживающие признаков разделения на две фазы. Небольшие добавки веществ, смешивающихся в любых соотношениях с ДМФА, но не являющихся растворителями для П, позволяют получить метастабильные растворы полимера в довольно широкой области температур и концентраций. На рис. 1 представлены границы области метастабильных состояний растворов ПЭУ П в ДМФА с добавками 5 и 10% H_2O .

Растворы ПЭУ С в ДМФА, как видно из того же рисунка, могут быть метастабильными даже в отсутствие добавок нерастворителя (критическая температура растворения около $+15^{\circ}$). Добавки воды приводят к расширению зон метастабильности на диаграммах состояний этих систем (представленных как квазибинарные).

Разделение на две фазы всех изученных метастабильных растворов ПЭУ вначале приводит к образованию жидких капель концентрированных растворов («коацерватов»), взвешенных в разбавленном растворе полимера, или, напротив, капель разбавленных растворов («вакуолей»), диспергированных в концентрированном растворе (рис. 2, см. вкл. к стр. 91).

Растворы ПЭУ П при комнатной температуре сохраняют текучесть до высоких концентраций (60%), поэтому капельки дисперсных фаз, выделившиеся из метастабильных растворов, содержащих до 15% H_2O , постепенно коалесцируют и разделяются на два жидких слоя. Концентрированные фазы, выделившиеся из метастабильных растворов полимера С, довольно быстро теряют текучесть, что препятствует завершению коалесценции и приводит к возникновению конденсационных структур — чаще всего — ячеистых конденсационных структур второго рода (2-4).

Пересыщенные растворы ПЭУ могут быть созданы не только путем охлаждения стабильных растворов полимера в смеси ДМФА с H_2O , но и путем диффузионного обогащения стабильных растворов нерастворителем (5). Последний прием осуществляется при контакте ра-

створов ПЭУ в ДМФА (или в смесях ДМФА с водой) с парами воды, с жидкой водой или с достаточно разбавленными водными растворами ДМФА (снижение концентрации воды имеет целью замедление скорости диффузии; оно позволяет избежать локальных неоднородностей).

Степень пересыщения при этом в каждый данный момент является функцией расстояния от поверхности контакта, а в каждой точке раствора — функцией времени. Выделившиеся капельки концентрированных растворов ПЭУ в ДМФА + H_2O продолжают терять ДМФА, что ускоряет их твердение и облегчает возникновение сетчатых конденсационных структур первого рода (рис. 3, см. вкл. к стр. 91).

Обращает на себя внимание различие в устойчивости конденсационных структур ПЭУ С и ПЭУ П к силам капиллярной контракции (6). Структуры ПЭУ П, как и большинство эластомерных структур, теряют пористость при испарении влаги, тогда как пористость структур ПЭУ С в значительной степени сохраняется. На рис. 4 представлена зависимость паропроницаемости материалов, полученных из этого полимера, от концентрации полимера С в исходных метастабильных растворах.

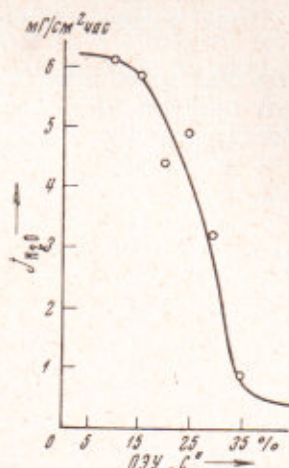


Рис. 4. Зависимость паропроницаемости j_{H_2O} пористых материалов на основе конденсационных структур от содержания полимера в исходных метастабильных растворах ПЭУ С в 95% ДМФА

Так как оба полимера обладают достаточно высокой эластичностью (удлинение при разрыве составляет величину порядка 500—700%), то причине высокой устойчивости конденсационных структур полимера С к силам капиллярной контракции следует искать в особых свойствах этого полимера, в частности, в его способности к образованию наряду с аморфной, также анизотропных (кристаллических или, быть может, жидкокристаллических) фаз. Признаки кристалличности, правда, проявляются довольно слабо при изучении дифракции рентгеновских лучей, но вполне отчетливо обнаруживаются при исследовании образцов в поляризованном свете. По-видимому, способность к кристаллизации исходного сложного эфира — поликапролактона — в какой-то степени сохраняется и в блоксополимере С. Наличие жестких анизотропных частиц может обеспечивать достаточную устойчивость пор к капиллярной контракции (микрожесткость) при сохранении высокой эластичности всей системы в целом.

Сама возможность повышения устойчивости структур и фиксации их пористости путем создания микрожесткости вытекает из опытов по фиксации пористости латексных структур при образовании в них вспомогательных конденсационных структур поливинилформаль (^{7, 8}) и подтверждается тем, что пористость неустойчивых конденсационных структур ПЭУ II может быть сохранена, если к исходным растворам ПЭУ II в ДМФА добавить раствор в ДМФА какого-либо жесткого полимера (поливинилхлорида, полиакрилонитрила и т. д.). При осуществлении упомянутых выше способов перевода в метастабильное состояние такие четырехкомпонентные системы, наряду с конденсационными структурами ПЭУ II, образуют также фрагменты конденсационных структур соответствующих жестких полимеров, придающие всей системе в целом достаточную устойчивость к капиллярной контракции.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, М., 1968. ² П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Сборн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 5. ³ О. Г. Тараканов, А. И. Демина и др., ДАН, 180, 164 (1968). ⁴ Г. М. Спицына, Л. В. Самарина и др., Колл. журн., 32, № 1 (1970). ⁵ И. Н. Влодавец, И. Я. Шеломкова и др., Сборн. Научно-техн. совещ. по применению пленочных материалов в народном хозяйстве, Тез. докл. и сообщений, в 2, М., 1961, стр. 149. ⁶ М. С. Остриков, Т. П. Духнина и др., Колл. журн., 26, 600 (1964); 27, 77 (1965). ⁷ А. Д. Зайончковский, В. И. Алексеенко и др., Авт. свид. СССР № 161683, 1961; Бюлл. изобретений и товарных знаков, № 8 (1964). ⁸ В. С. Георгиева, А. П. Писаренко, Б. В. Штарх, ДАН, 151, 634 (1963).