

УДК 678.664

Кижаяев С.А., Науменко А.П., Смирнов А.Г.,
Вязовая И.В.

О ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Проведені іспити і узагальнені результати дослідження хімічної стійкості термопластичних поліуретанів, запропоновані шляхи до вибору матеріалів для умов експлуатації.

ABOUT CHEMICAL STABILITY AND DESTRUCTION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANES

Test are carried out, results of investigation of thermoplastic polyurethanes are summarized, approaches to the choice of materials for service condition are suggested.

В настоящее время накоплен и обобщен достаточно обширный материал, касающийся химической стойкости полимерных материалов [1-4]. Однако относительно стойкости термопластичных полиуретановых блоксополимеров информация имеет ограниченный и разрозненный характер. В то же время, в соответствии с номенклатурой [5] стойкость к внешнему воздействию среды является одним из основных показателей, отсутствие информации о котором ограничивает возможности практического применения этих уникальных материалов.

Как известно, воздействие агрессивной среды на полимер может проявляться в изменении его структуры и свойств без нарушения целостности материала, либо сопровождаться разрушением (растворение, растрескивание и т.д.). Сопротивляемость агрессивным средам можно оценить либо изменением свойств полимера после воздействия среды, либо показателями системы полимер-среда, такими как проницаемость, набухание, время до появления трещин и др. [3].

Термопластичные полиуретановые блоксополимеры относятся к полимерам, которые обладают низкой гидролитической стойкостью. Центрами сорбции в них предположительно служат уретановые группы, которые находятся на границе раздела микрофазы гибких и жестких блоков. Доступность центров естественно умень-

шается при увеличении плотности физической сшивки, и это способствует повышению гидролитической стабильности.

Развитие Летуновским [6] теории перколяции в области изучения свойств гетерогенных полиуретановых систем на основе полиэфиров (ПЭ), 1,4-бутандиола (БД) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) позволило выявить две критические концентрации жестких блоков: геометрическую перколяцию, соответствующую появлению геометрически связанного бесконечного кластера жестких блоков и перколяцию жесткости, соответствующую появлению бесконечного кластера, состоящего из одних жестких связей.

Поведение термопластичных полиуретанов (ТПУ) в разных концентрационных интервалах принципиально отличается. Так установлено, что при достижении концентрации ПЭ:БД:МДИ примерно 1:2:3 происходит резкое затормаживание сорбционных процессов [7].

Однако показатель химической стойкости не является основным для разработчиков и компромисс выбора оптимального состава сконцентрирован на степени эластичности или жесткости системы. Поэтому с точки зрения химической стойкости промышленно выпускаемые марки ТПУ остаются малоизученными и это ограничивает возможности их применения.

Для испытаний выбраны ТПУ марки «Витур», синтезированные на основе сложных или простых ПЭ, БД и МДИ. Характеристики исходных компонентов ТПУ приведены в табл. 1.

Для исследования выбраны полиуретаны с таким соотношением исходных компонентов:

ПБГА-500:БД:МДИ = 1:1,5:2,5 – состав 1;

ПБГА-2000:БД:МДИ = 1:4:5 – состав 2;

ПЭБГА-2000:БД:МДИ = 1:3:4 – состав 3;

ПОТМГ-1000:БД:МДИ = 1:4:5 – состав 4;

ПОТМГ-1000:БД:МДИ = 1:5:6 – состав 5.

Физико-механические характеристики ТПУ приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Исходные компоненты, которые использовали для синтеза ТПУ

Компонент	Обозначение	ТУ
-----------	-------------	----

Простой полиэфир полиокситетраметиленгликоль Мм 1000	ПОТМГ-1000	ТУ 6-02-646-81
Сложный полиэфир полибутиленгликольадипинат Мм 500	ПБГА-500	ТУ 38.103582-85
Сложный полиэфир полибутиленгликольадипинат Мм 2000	ПБГА-2000	ТУ 38.103582-85
Сложный полиэфир полиэтиленбутиленгликольадипинат Мм 2000	ПЭБГА-2000	ТУ 38.103582-85
4,4'-дифенилметандиизоцианат Мм 250	МДИ	ТУ 113-03-604-86
1,4-бутандиол Мм 90,12	БД	ТУ 64-5-65-80

Стойкость ТПУ к действию химических сред определяли по стандартной методике в нормальных условиях при ненапряженном состоянии образцов и при их полном длительном погружении в испытываемую жидкую среду [8]. Полученные результаты анализировали с учетом изменения массы, цвета, сплошности, сохранения формы и других показателей состояния образцов.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики ТПУ

Параметр	Состав				
	1	2	3	4	5
Условная прочность при растяжении, МПа	10	39	27	37	39
Относительное удлинение при разрыве, %	365	410	373	390	370
Твердость по Шору А, усл. ед.	84	87	94	85	50Д
Сопrotивление раздиру, Н/мм	57	63	59	54	57

С целью осуществления единого подхода в оценке химической стойкости ТПУ результаты гравиметрических измерений, визуальных наблюдений и данные по изменению объема при истечении 42 суток испытаний обобщены и оценены по четырехбальной шкале [2]. В процессе проведения эксперимента построены кинетические сорбционные кривые, результаты обработки которых представлены в виде коэффициентов диффузии (D), сорбции (S), проницаемости (P) в табл. 3.

Таблица 3 – Показатели химической стойкости ТПУ

Среда, кон- центрация, %	Коэффициент			Изменение, %		Вид раз- ру- шений	Оцен- ка стой- кости
	$D \cdot 10^{-9}$, см ² /с	$S \cdot 10^{-3}$, г/см ²	$P \cdot 10^{-10}$, (г·см)/(см ² ·с)	ΔM	ΔV		
ТПУ на основе ПБГА-500 (ПЭ:БД:МДИ=1:1,5:2,5)							
H ₂ O	135,87	11,49	15,61	1,0	1,2	—	В
NaCl, (5)	67,90	13,02	8,84	1,1	2,0	—	В
KOH, (5)	212,29	8,19	17,39	0,7	3,6	М	В
HCl, (5)	53,30	10,29	5,48	0,9	3,0	—	В
H ₂ SO ₄ , (5)	73,44	9,45	6,94	0,9	2,9	—	В
ТПУ на основе ПЭБГА-2000 (ПЭ:БД:МДИ=1:3:4)							
H ₂ O	271,73	10,95	29,76	0,9	0,6	—	В
NaCl, (5)	103,32	13,27	13,71	1,1	2,0	—	В
KOH, (5)	319,69	6,98	22,30	0,6	7,0	М	В
HCl, (5)	164,70	10,72	17,66	0,9	4,1	Т	Н
H ₂ SO ₄ , (5)	78,76	14,83	11,68	1,2	4,2	—	В
ТПУ на основе ПБГА-2000 (ПЭ:БД:МДИ=1:4:5)							
H ₂ O	108,69	16,05	17,44	1,2	3,5	—	В
NaCl, (5)	59,72	14,55	8,69	1,2	1,5	—	В
KOH, (5)	169,83	9,54	16,27	0,8	4,0	М	В
HCl, (5)	209,00	9,48	19,81	0,8	1,7	Т	Н
H ₂ SO ₄ , (5)	49,84	13,59	6,78	1,0	1,9	—	В
ТПУ на основе ПОТМГ-1000 (ПЭ:БД:МДИ=1:4:5)							
H ₂ O	113,22	17,36	19,65	1,5	1,3	—	В
NaCl, (5)	76,54	18,03	13,80	1,6	1,3	—	В
KOH, (5)	150,96	11,30	17,06	1,0	2,9	—	В
HCl, (5)	83,60	12,82	10,71	1,1	1,0	—	В
H ₂ SO ₄ , (5)	64,70	14,90	9,64	1,3	2,0	—	В
ТПУ на основе ПОТМГ-1000 (ПЭ:БД:МДИ=1:5:6)							
H ₂ O	112,27	14,10	15,83	1,3	1,1	—	В
NaCl, (5)	82,34	14,44	11,89	1,3	1,9	—	В
KOH, (5)	146,88	11,68	17,16	1,1	6,2	—	В
HCl, (5)	93,70	12,00	11,25	0,5	1,0	—	В
H ₂ SO ₄ , (5)	73,44	13,56	9,96	1,2	1,6	—	В

Примечание: приведенные значения коэффициентов диффузии (D), сорбции (S), проницаемости (P), максимальные изменения массы (ΔM) и объёма (ΔV) образцов, а также оценка их стойкости даны по итогам наблюдений в течении 42 суток; М – меление; Т – трещины.

Анализ полученных результатов показывает, что в поведении ТПУ при их контакте с агрессивными средами наблюдается ряд особенностей, которые зависят от природы полимера и свойств агрессивной среды.

По степени воздействия среды можно разделить на нейтральные, которые не оказывают заметного воздействия на полиуретаны и те, которые умеренно или активно взаимодействуют с ними, вызывая изменение структуры и свойств.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, не оказывают заметного воздействия на ТПУ дистиллированная вода и растворы хлорида натрия. На образцах после длительной экспозиции отсутствовали какие-либо изменения. Это позволяет судить о том, что в режиме испытаний данные среды не создают агрессивных взаимодействий с испытываемыми полимерами.

Анализ динамики процесса деградации в растворе гидроксида калия, проведенный на основании данных визуальных наблюдений позволяет предположить, что механизм взаимодействия полиуретанов на основе СПЭ и ППЭ в этой среде различен. На образцах ТПУ сложноэфирного типа наблюдали меление поверхности. Менее стойкими оказались полиуретаны на основе ПЭ с большей M_m ($M_m=2000$), у которых видимые изменения при длительной экспозиции (5000 ч.) проявились быстрее и интенсивнее. Деградация всех ТПУ на основе СПЭ в испытываемой среде сопровождалась частичным растворением поверхностного слоя полимера. На образцах ТПУ на основе ППЭ следы изменений либо отсутствовали, либо наблюдалось незначительное расслоение поверхностного слоя.

Для ТПУ на основе СПЭ в растворах соляной кислоты преобладающим видом разрушения является растрескивание. Наименее стойки полиуретаны на основе ПЭБГА-2000, поверхность которых покрылась трещинами в форме блоков размерами до 3 мм через 1200 ч. испытаний. Наиболее стойкий к растрескиванию ТПУ на основе ПБГА-500, образцы которого начали проявлять склонность к образованию видимых трещин только через 2300 ч. испытаний. Наибольшую устойчивость к действию среды проявили образцы ТПУ на основе ППЭ с максимальной концентрацией жестких

блоков (ПЭ:БД:МДИ=1:5:6), которые не претерпели изменений. Уменьшение концентрации жестких блоков (ПЭ:БД:МДИ=1:4:5) вызывало появление очагов расслоения полимера.

В растворе серной кислоты все образцы показали хорошие результаты, а 5000 часов пребывания в среде, вызвало лишь незначительное потемнение их поверхности.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наибольшая интенсивность диффузионно-сорбционных процессов наблюдается в начальный период контакта с жидкой агрессивной средой. При взаимодействии с химически активными средами (щелочь, кислоты) кроме физических процессов (адсорбция, диффузия, десорбция) протекают химические реакции с нестойкими связями ТПУ. Поэтому диффузия агента может ускоряться в результате разрыва химических связей полимера и нарушения его исходной структуры либо, наоборот, блокироваться продуктами деструкции. При этом, как видно из результатов эксперимента, наличие простой полиэфирной связи или повышение концентрации изоцианатных групп, а соответственно и жестких блоков повышает химическую стойкость полиуретанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
2. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 296 с.
3. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
4. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. – М.: Химия, 1980. – 190 с.
5. ГОСТ 25288-82. Пластмассы конструкционные. Номенклатура показателей. – М.: Изд. стандартов, 1982. – 12 с.
6. Применение перколяционной модели для описания взаимосвязи химического строения и свойств ТПУ / М.П. Летуновский, В.В. Страхов, Н.А. Чижикова и др. // Пласт. массы. – 1987. – № 2. – С. 14-16.
7. Хлысталова Т.К. Гидролитическая устойчивость сегментированных полиуретанов // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них: Всес. конф., Суздаль. – 1988. – С. 85-86.
8. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: Изд. стандартов, 1979. – 14 с.