

Выводы

1. На примере систем полиметилметакрилат — теломеры акрилового ряда показана справедливость оценки совместимости систем аморфных полимеров по изучению зависимости удельной вязкости раствора от состава.

2. Изменением характера межмолекулярных взаимодействий изучаемых систем за счет изменения молекулярного веса теломеров, величины их алкильных радикалов и характера концевых групп, показано влияние этих факторов на совместимость системы.

Научно-исследовательский институт
хлороганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
15 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dobry, T. Boyer — *Kowenoki, J. Polymer Sci.*, **2**, 90, 1947.
2. С. С. Вояцкий, А. Д. Зайончковский, Р. А. Резникова, *Коллоидн. ж.*, **18**, 515, 1956.
3. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, *Докл. АН СССР*, **160**, 154, 1965.
4. L. H. Cragg, C. C. Bigelow, *J. Polymer Sci.*, **16**, 177, 1955.

УДК 678.664:678.01:53

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина

Специфической чертой строения полиуретанов является наличие в линейной полимерной цепочке участков, образованных молекулами гликоля или олигомерного полиэфира, и участков, образованных дизоцианатной компонентой. Наличие в цепи участков различной гибкости — гибких отрезков гликолевой компоненты, содержащей атомы кислорода в цепи, и жестких участков с уретановыми группами, способными к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, должно отличать свойства таких молекул в растворе от свойств большинства линейных полимеров. Между тем, свойства разбавленных растворов полиуретанов изучены очень мало, и детальные сведения о гибкости их цепей отсутствуют. Распространенные представления о том, что гибкость полиуретановых цепей определяется гибкостью олигомерной полиэфирной компоненты требует экспериментального подтверждения и прежде всего, рассмотрения вопроса о гибкости олигомерных молекул, занимающих промежуточное место между низко- и высокомолекулярными соединениями.

Цель этой работы — исследование некоторых свойств разбавленных растворов ряда низкомолекулярных предполимеров для определения гибкости их молекул.

Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были взяты 5 образцов предполимеров, полученных на основе полидизтиленгликольадипината с молекулярным весом 4100 и толуилендиазоцианата. Предполимеры были получены при различных соотношениях компонентов, взятых для их синтеза, и различались как по молекулярному весу, так и по мольному содержанию уретановых групп в цепочке предполимера. Подробная характеристика исследованных образцов приведена в работе [1]. Для выбранных образцов на фотоэлектрическом нефелометре [2] был определен молекулярный вес M_w , и на капиллярном вискозиметре Убеллоде измерена характеристическая вязкость растворов $[\eta]$. Молекулярные веса определяли в ацетоне при 20°. Инкремент показателя преломления предполимеров в ацетоне $d_1 / dc = 0,108$ для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$. Характеристическая вязкость определена в бензole и ацетоне при 20°.

Результаты и их обсуждение

Основные результаты измерений сведены в таблицу. По графикам зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 1) определены коэффициенты в уравнении Куна — Марка — Хаувиника:

$$[\eta] = 5,5 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70} \text{ (в бензоле)} \quad (1)$$

$$[\eta] = 5,05 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70} \text{ (в ацетоне)} \quad (2)$$

Одной из важнейших характеристик макромолекулы является ее термодинамическая (равновесная) гибкость, которую можно характеризовать величиной $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ или эквивалентным ей соотношением $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$,

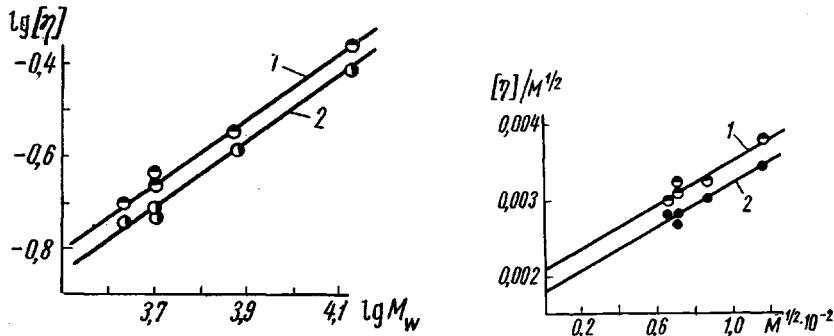


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для предполимеров в бензоле (1) и в ацетоне (2)

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для предполимеров в бензоле (1) и в ацетоне (2)

где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — статистические размеры не возмущенного клубка в идеальном растворителе; $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ — та же величина при свободном вращении всех звеньев в цепи. Поскольку исследованные нами образцы полимеров имели небольшой молекулярный вес, то непосредственное измерение величины $(\bar{h}^2)^{1/2}$ оказалось невозможным. В подобных случаях для определения величины $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ может служить графический метод, предложенный Штокмайером и Фиксманом [3]. Ими было показано, что уравнение Флори:

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}^2)^{1/2} / M \quad (3)$$

легко преобразуется в

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} M^{1/2} + 0,51 \Phi B M \quad (4)$$

$$B = \bar{v}^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A \quad (5)$$

где v — парциальный удельный объем полимера в растворе; V_1 — мольный объем растворителя; χ_1 — термодинамический параметр взаимодействия.

Характеристика предполимеров

$M_w \cdot 10^{-4}$	[η], д.е.		$A_2 \cdot 10^{-4}$
	в бензоле	в ацетоне	
1,34	0,44	0,40	9,8
0,75	0,28	0,26	41,0
0,51	0,23	0,19	12,5
0,50	0,22	0,185	12,5
0,43	0,20	0,182	13,5

Молекулярной цепи состоит из полиэфирных сегментов. Линейность зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$, полученная для предполимеров различного молекулярного веса с различным соотношением уретановых групп, показывает, что $[\eta]$ исследованных образцов действительно определяется только гликоловой

Соотношение (4) позволяет определить $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ и B по начальной ординате и наклону прямой зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 2). Если принять $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$, находим, что величина $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$, определяемая из измерений в бензоле, равна 0,9 и из измерений в ацетоне 0,86. Соответствующие значения $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ равны 1,57 и 1,5. При расчете величины $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ не учитывали влияния уретановых связей и бензольных колец на размеры цепи, так как основная масса полимерной цепи состоит из полиэфирных сегментов. Линейность зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$, полученная для предполимеров различного молекулярного веса с различным соотношением уретановых групп, показывает, что $[\eta]$ исследованных образцов действительно определяется только гликоловой

компонентой, что делает возможным определение $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$, как указано выше.

Небольшие различия в значениях $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ возможно связаны со специфическим влиянием растворителя на $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$. Поскольку в основной цепи имеются сильные полярные группы, полярность растворителя может оказывать существенное влияние на взаимодействие диполей в полимерной цепи друг с другом (см. [4]).

Для вычисления величины $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ можно также применить непосредственное уравнение Флори [5], если известно значение $[\eta]_0$. Как видно из уравнений (1) и (2), параметр a имеет величину, обычную для растворов гибких макромолекул в хороших растворителях ($0,5 < a < 0,8$) [4]. То, что данные растворители являются хорошими в термодинамическом смысле, следует из значений термодинамического параметра взаимодей-

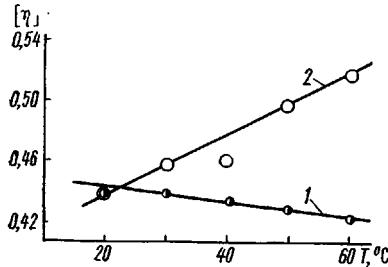


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры для образца с $M_w = 1,35 \cdot 10^4$ в бензоле (1) и метилэтилкетоне (2)

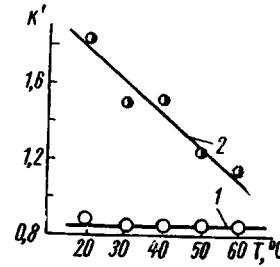


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы Хаггинса k' от температуры в бензоле (1) и метилэтилкетоне (2)

ствия χ_1 [4]. Вычисление по наклону графиков $[\eta] / M^{1/2} = f(M^{1/2})$ и измеренным $\bar{v} = 0,900 \text{ см}^3/\text{г}$ для бензола и $0,887 \text{ см}^3/\text{г}$ для ацетона дает значения χ_1 , равные соответственно 0,163 и 0,228. Так как в этих случаях $[\eta] \sim M^{1/2+3\varepsilon/2}$ [5] (ε — параметр, связанный с объемными эффектами), то можно определить степень набухания α согласно уравнению

$$\varepsilon = (\alpha^2 - 1) / (5\alpha^2 - 3). \quad (6)$$

В нашем случае для обоих растворителей $\varepsilon = 0,133$, что приводит к значениям $\alpha = 1,33$. Зная α , можно определить $[\eta]_0$ и, следовательно, $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ согласно соотношениям [8]

$$a = ([\eta] / [\eta]_0)^{2/3} \quad (7)$$

$$\text{и } (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_0 \cdot M}{\Phi} \right)^{1/3} M^{-1/2}. \quad (8)$$

Вычисления с $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ дают значения $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = 0,88$ и $0,84$ (соответственно по определениям в бензоле и ацетоне), что находится в хорошем согласии с величиной $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, полученной с привлечением соотношения (4).

Таким образом, приведенное значение $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ показывает, что гибкость цепочек низкомолекулярных предполимеров превосходит гибкость винильных полимеров и сравнима с гибкостью полисилоксанов и каучуков (см. [8]). Для предполимера с $M_w = 1,35 \cdot 10^4$ нами была также измерена температурная зависимость характеристической вязкости в бензоле и метилэтилкетоне. Как видно из рис. 3, характеристическая вязкость предполимера в бензоле падает с повышением температуры. Температурный коэффициент $\frac{1}{[\eta]} \frac{d[\eta]}{dT} = -1,09 \cdot 10^{-3}$, что характерно для полимеров в хороших растворителях, где термодинамическое взаимодействие полимера

с растворителем весьма незначительно меняется с температурой, а основное значение имеет изменение в них близкодействия. В метилэтилкетоне $[\eta]$ растет с повышением температуры и $\frac{1}{[\eta]} \frac{d[\eta]}{dT} = 4,16 \cdot 10^{-3}$. Очевидно,

что метилэтилкетон является плохим растворителем. Обращает на себя внимание также и большая величина константы Хаггинаса k' (рис. 4). Как видно, k' в бензole в исследованном температурном интервале практически не меняется, а в метилэтилкетоне резко падает с ростом температуры.

Результаты обработки экспериментальных данных показывают, таким образом, что для получения сведений о свойствах предполимеров низкого молекулярного веса можно использовать статистические теории, разработанные для гибких линейных макромолекул. Это показывает, что сравнительно низкомолекулярные блоки уже обладают собственной гибкостью, как и линейные высокомолекулярные цепи. Следовательно, проявление гибкости макромолекул в сетках полиуретановых эластомеров, получаемых на основе подобных предполимеров, есть не только результат спшивания в длинную последовательность сравнительно коротких олигомерных отрезков, но результат наличия собственной гибкости у молекул олигомеров. Это согласуется с тем, что вклад процессов спшивания в изменение температуры стеклования предполимеров очень невелик, как показано в [1]. Существенно отметить, что гибкость, таким образом, действительно определяется в основном гликоловой компонентой, поскольку полученные нами экспериментальные данные хорошо описываются теоретическими зависимостями для линейных цепей независимо от числа коротких жестких блоков в молекулах. Отсутствие высокоэластической деформации для обладающих собственной гибкостью предполимеров при обычном их термомеханическом исследовании [1] связано, очевидно, с тем, что при низких молекулярных весах и низкой вязкости течение осуществляется с большими скоростями, чем высокоэластическая деформация, и последняя, очевидно, маскируется течением.

Выводы

1. Методом светорассеяния определены молекулярные веса (M_w) пяти образцов низкомолекулярных предполимеров на основе полидиэтиленгликольдипината и толуилендиизоцианата. Для тех же образцов измерена характеристическая вязкость $[\eta]$ в бензole и ацетоне. Установлены соотношения: $[\eta] = 5,5 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70}$ в бензole и $[\eta] = 5,05 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70}$ в ацетоне для M_w от 0,43 до $2,35 \cdot 10^4$.

2. Определена величина $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для предполимеров из измерений в бензole (1,57) и ацетоне (1,5). Установлено, что молекулы низкомолекулярных предполимеров характеризуются высокой гибкостью и что, следовательно, гибкость присуща также олигомерным молекулам. Основной вклад в гибкость цепей исследованных предполимеров вносит полизифирная компонента.

3. Показано, что для получения сведений о свойствах олигомерных молекул можно использовать статистические теории, разработанные для гибких линейных макромолекул.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
18 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., A9, 1340, 1967.
2. В. Е. Эскин, Ж. техн. физики, 28, 1459, 1958.
3. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
4. K. Ivin, H. Ende, J. Polymer Sci., 54, 17, 1961.
5. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.—Y., 1953, ch. XII.
6. Б. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 130.
7. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
8. M. Kigata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.