

**СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОМЕРОВ  
И ПОЛИУРЕТАНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
НА ИХ ОСНОВЕ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

**A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер,  
Л. В. Мозжухина**

Специфической чертой строения полиуретанов является чередование в полимерной цепи участков различной химической природы и наличие в основной цепи атомов кислорода. В то же время молекулы полиуретановых эластомеров можно рассматривать как сочетание сегментов, отличающихся по своей гибкости — участков, образованных олигоэфирной компонентой молекулы и отрезков, образованных изоцианатной компонентой. Существование в цепи таких участков и наличие различных функциональных групп и связей — простых и сложных эфирных, уретановых и др. — определяет способность полиуретанов к образованию прочных меж- и внутримолекулярных связей, вклад которых в общие свойства трехмерных сеток, получаемых на основе полиуретанов, очень велик. Сложное строение цепи определяет ряд особенностей поведения полиуретанов, в частности, в растворах, которые были показаны нами ранее.

Целью наших исследований является изучение вклада, вносимого компонентами полиуретановой цепи в свойства полимерной цепи, и трехмерной сетки, получаемой на их основе. Начало этих исследований было положено в работе [1]. Особый интерес представляет сопоставление свойств олигомеров и полидизицианатов, получаемых из них, для оценки влияния гибкости олигомерной компоненты на гибкость цепи в целом. С этой целью нами были исследованы диффузия и вязкость ряда олигомеров разного строения и полученных на их основе полиуретанов.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны олигомеры полиэтиленгликольадипината (ПЭГА), полидизиленгликольадипината (ПДЭГА), полигоризиленгликольадипината (ПТЭГА), полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) и низкомолекулярные полиуретаны, синтезированные на их основе и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИЦ). Характеристика образцов олигомеров приведена в табл. 1 и 2. Измерения

Таблица 1

Характеристика образцов олигомеров, исследованных в ацетоне и этаноле

Олигомер	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ в ацетоне, $\frac{dN}{dN_0}$	$[\eta]$ в этаноле, $\frac{dN}{dN_0}$	$D \cdot 10^6$ в ацетоне, $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^6$ в этаноле, $\text{см}^2/\text{сек}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ в ацетоне, $\text{\AA}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ в этаноле, $\text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{h_{CB}^2}$	$K \cdot 10^4$	$m$
ПЭГА	1,0	0,06	—	5,9	—	40,0	—	(9,3)	2,15	17,8	0,5
ПДЭГА	2,0	0,086	—	4,15	—	57,0	—				
	0,43	0,035	0,03	10,0	3,04	23,0	21,0	(8,0)	1,8	16,2	0,5
	0,60	0,0386	0,035	8,9	2,48	26,0	25,8			(этанол)	
	0,80	0,0463	0,040	7,45	2,22	31,0	29,0				
	1,20	0,055	0,0435	6,3	1,86	36,6	34,5			14,1	0,5
ПТЭГА	2,00	0,0737	0,061	5,1	1,39	45,5	46,0			(этанол)	
	0,90	0,055	—	6,15	—	39,0	—	(8,0)	2,0	17,4	0,5
ПОТМГ	2,02	0,078	—	4,3	—	55,0	—				
	1,0	0,0765	—	5,67	—	42,0	—	(11,5)	2,25	23,0	0,5
	2,0	0,113	—	58,5	—	58,5	—				

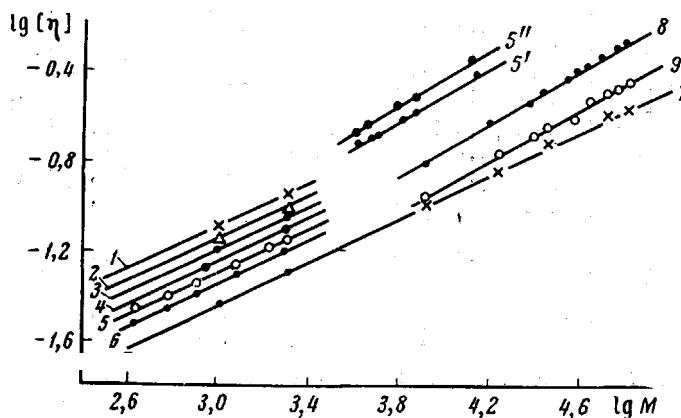
проводили с нефракционированными образцами. Были измерены коеффициенты поступательной диффузии и характеристическая вязкость растворов приведенных выше веществ. Характеристическая вязкость определяли с помощью вискозиметра Убеллоде. Измерения диффузии проводили обычной методикой Ламма [2]. Все измерения выполнены при 20°. Молекулярные веса некоторых образцов олигомеров были измерены эбулиоскопией, полиуретанов — по светорассеянию, остальных — по диффузии и вязкости согласно уравнению [3]

$$A_0 = \frac{D\eta_0}{T} (M[\eta])^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где  $A_0$  — постоянная, равная  $(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$  эрг/град;  $D$  — коеффициент диффузии;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $T$  — абсолютная температура;  $M$  — молекулярный вес;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

### Полученные данные и их обсуждение

На рисунке приведены зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для всех олигомеров в разных растворителях. Как видно из рисунка, наклоны (прямые 1—7) зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для всех олигомеров равны 0,5, что согласуется с данными работ [4—7]. На этом же рисунке приведена зависи-



Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для растворов олигомеров окситетраметиленгликоля в ацетоне (1) и метилэтилкетоне (2), этиленгликольадипината в ацетоне (3), триэтиленгликольадипината в ацетоне (4), диэтиленгликольадипината в ацетоне (5) и этаноле (6), полиуретана на основе диэтиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата в ацетоне (5') и бензole (5''), полиуретана на основе оксипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата в бензole (8) ( $K = 8,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $m = 0,58$ ); в метаноле (9) ( $K = 5,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $m = 0,58$ ) и олигомера оксипропиленгликоля и полиуретана в 0-растворителе (7) (толуол + изооктан (1 : 1,4)),  $\theta = 39,5^\circ$  ( $K = 11 \cdot 10^{-4}$ ,  $m = 0,5$ )

мость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для полиуретана, полученного на основе полидиэтиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата. Соответствующие значения констант  $K$  и  $m$  уравнения Куна — Марка — Хаувинка приведены в табл. 1 и 2. В качестве сравнения на рисунке приведена также зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для полиоксипропиленгликоля и полиуретана на основе полиоксипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата, взятая из [8].

Как видно из рисунка, значения характеристической вязкости для олигомеров зависят от природы растворителя. Можно считать, что растворитель оказывает специфическое влияние на близкодействие в цепи, так как значение экспонента  $m$  в уравнениях типа  $[\eta] = kM^m$ , равное 0,5, показывает, что параметр термодинамического набухания в общепринятом

его определении равен единице, т. е. взаимодействия дальнего порядка отсутствуют. Известно, что специфическое взаимодействие с растворителем изменяет в ряде случаев подвижность атомных групп в боковых привесках полимерных молекул и равновесные «невозмущенные» размеры макромолекул в  $\theta$ -растворителе (по данным динамического двулучепреломления, вязкости и светорассеянию растворов [3]), т. е. изменяет характер близкодействия в полимерной цепи. В нашем случае растворители нельзя, по-видимому, считать  $\theta$ -растворителями, кроме этанола, тем не менее характер зависимости  $[\eta]$  от  $M$  и, как показано в [7],  $D$  от  $M$  аналогичен таковой для  $\theta$ -растворителей. Поскольку в основной цепи исследованных

Таблица 2

Характеристика образцов полиуретанов, полученных на основе олигомеров и 2,4-толуилдииизоцианата

Полимер	$M$ олигомера	$M$	$[\eta]$ в ацетоне, $\frac{d\eta}{dx}$	$[\eta]$ в бензо- ле, $d\eta/dx$	$D \cdot 10^4$ в аце- тоне, см <sup>2</sup> /сек	$(\bar{r}_0^{1/2})$ , А	$\frac{1}{(\bar{r}_0^{1/2}/c_0)^{1/2}}$	NCO : OH	$K \cdot 10^4$	$m$
ПЭГА + + ТДИЦ	1000	4700	0,243	—	2,7	88,0	—	1,1	—	
	2000	4400	0,234	—	2,8	84,5	—	1,1	—	
ПДЭГА + + ТДИЦ	4000	13500	0,39	0,44	—	—	—	0,75	5,05	0,7
	4000	7500	0,26	0,28	—	—	—	0,5	(ацетон)	
	800	6600	0,234	—	2,44	98,0	1,55	1,1	—	
	1700	5200	0,2	—	2,80	82,5	—	1,1	5,5	0,7
	4000	5100	0,19	0,23	—	—	—	1,0	(бензол)	
	4000	5000	0,186	0,218	—	—	—	1,33	—	
	4000	4350	0,185	0,195	—	—	—	2,0	—	
ПТЭГА + + ТДИЦ	900	5000	0,23	—	2,9	82,0	—	1,1	—	
	2020	4700	0,2	—	3,32	70,0	—	1,1	—	
ПОТМГ + + ТДИЦ	2000	15600	0,63	—	1,31	181,0	—	1,1	—	
	1000	6700	0,38	—	2,02	118,0	—	1,1	—	

олигомеров и полиуретанов имеются полярные группы, полярность растворителя может оказывать существенное влияние на взаимодействие диполей в полимерной цепи друг с другом. Аналогичный факт влияния растворителя на близкодействие приведен также в [6] для олигомеров полистирола и полипропилена. Значение экспонента  $m$ , равное 0,5, свидетельствует также о том, что для молекул всех исследованных олигомеров характерна малая гидродинамическая протекаемость. В этом случае гидродинамические свойства таких молекул должны описываться теориями, учитывающими только гидродинамическое взаимодействие [9]. Согласно Хирсту [10] для червеобразной цепи

$$M/[\eta] = \frac{1}{2,2 \cdot 10^2} \left[ \left( \frac{M_L}{2a} \right)^{1/2} \sqrt{M} + \frac{M_L}{2a} B \right], \quad (2)$$

$$B = 0,926 (\lg 2a / b) - 2,431 + b / d, \quad (3)$$

где  $M$  — молекулярный вес единицы длины цепи;  $a$  — ее персистентная длина;  $b$  — расстояние между бусами ожерелья, моделирующего молекулярную цепь;  $d$  — диаметр бус.

Представляя экспериментальные данные в форме зависимости  $M/[\eta] = f(M^{1/2})$ , получаем прямые с наклоном, равным  $1/2,2 \cdot 10^2 (M_L/(2a))^{1/2}$ , что позволяет определить значение персистентной длины  $a$ . В табл. 1 приведены значения  $a$  для всех исследованных здесь олигомеров, которые показывают, что для олигомеров гибкость цепи имеет тенденцию к уве-

личению с увеличением числа кислородных атомов в основной цепи. Однако, как видно из рисунка, абсолютные значения  $[\eta]$  для ПТЭГА больше, чем для ПДЭГА, что, возможно, связано с разной полидисперсностью этих олигомеров. Поскольку поведение молекул олигомеров сходно с гидродинамическим поведением гауссовых клубков с малым гидродинамическим взаимодействием с растворителем, имеется возможность использовать соотношение, связывающее коэффициент диффузии  $D$  и размеры диффундирующих частиц [11]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-17} \cdot T}{D\eta_0} \quad (4)$$

для определения размеров молекул олигомеров. Вычисленные значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для всех олигомеров представлены в табл. 1. Следует отметить, что, поскольку коэффициент набухания молекул олигомеров  $\alpha$  можно считать равным единице, вычисленные по (4) размеры  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , вероятно, можно считать равновесными невозмущенными размерами, что, в свою очередь позволяет вычислить непосредственно величину  $(\bar{h}^2 / h_{\text{св}}^2)^{1/2}$ , характеризующую гибкость цепи (здесь  $(h_{\text{св}}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи при полной свободе вращения всех звеньев в цепи). Значения  $(\bar{h}^2 / h_{\text{св}}^2)^{1/2}$ , приведенные в табл. 1, также показывают, что гибкость олигомерных молекул увеличивается с увеличением числа кислородных атомов в основной цепи олигомера.

При переходе к полиуретанам, синтезированным на основе описанных выше олигомеров и 2,4-толуилендизоцианата, можно видеть (см. рисунок), что изменение  $[\eta]$  с изменением строения олигомерной компоненты целиком зависит от свойств последней. Однако величина показателя степени при  $M$  в уравнении Куна — Марка — Хаувинка  $m > 0,5$ , что обусловлено влиянием объемных эффектов на характеристическую вязкость. Предположение о том, что величина  $m > 0,5$  обусловлена объемными эффектами, а не увеличением частичной протекаемости клубков при переходе от олигомера к макродизоцианатам, может служить тот факт, что точки на прямой зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для олигомеров полиоксипропиленгликоля и полиуретана, синтезированного на их основе и 2,4-толуилендизоцианата (см. рисунок, прямая 7) в  $\theta$ -растворителе, хорошо укладываются на одну прямую. Этот факт как раз и является подтверждением того, что уретановые группы практически не оказывают влияния на равновесную гибкость цепи. Для определения последней был применен графический метод, предложенный Штокмайером и Фиксманом [12], согласно которому

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} \sqrt{M} + 0,51B\Phi M \quad (5)$$

$$B = \bar{v}^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A, \quad (6)$$

где  $\bar{v}$  — парциальный объем полимера в растворе;  $V_1$  — мольный объем растворителя;  $\chi_1$  — термодинамический параметр взаимодействия. Согласно (5) наклон графика зависимости  $[\eta] / M^{1/2} = f(M^{1/2})$  позволяет определить  $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ . Положив  $\Phi = 2, 6 \cdot 10^{21}$  — значение, соответствующее  $\theta$ -условиям для нефракционированных образцов [13], находим, что величина  $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$  для полиуретана на основе диэтиленгликольдипината и 2,4-толуилендизоцианата в ацетоне равна 0,9, что соответствует значению  $(\bar{h}^2 / h_{\text{св}}^2)^{1/2}$ , равному 1,55. Заметим, что при расчете  $(\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$  мы пренебрегали вкладом уретановых групп. Действительно, точки на прямой 5' получены для полиуретана на основе диэтиленгликольдипината и 2,4-толуилендизоцианата, олигомерные компоненты которого имеют разный молекулярный вес (от 800 до 4000), тем не менее они хорошо укладыва-

ются на одну прямую. Кроме того, как видно из прямой 7, точки для олигомера и полиуретана на основе полипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата укладываются на одну прямую для зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  в  $\theta$ -растворителе. Эти факты говорят о том, что уретановые группы для полиуретанов этого типа практически не вносят вклада в гибкость полимерной цепи.

Таким образом, результаты исследования показывают, что все исследованные олигомеры имеют характеристики, сходные с характеристиками непротекаемых гауссовых клубков. Гибкость их цепей имеет тенденцию к увеличению с ростом числа кислородных атомов в основной цепи. Переход к полиуретанам сопровождается увеличением термодинамического взаимодействия полимера с растворителем, что ведет к увеличению набухания полимерного клубка с увеличением молекулярного веса. Между тем такое свойство полимера, как равновесная гибкость цепи, в основном определяется свойством его олигомерной составляющей.

### Выводы

1. Измерены коэффициенты поступательной диффузии и характеристическая вязкость растворов олигомеров полидиэтиленгликольадицината, полиэтиленгликольадипината, политриэтиленгликольадицината, полиокситетраметиленгликоля и полиуретанов на их основе и 2,4-толуилендиизоцианата.

2. Определена персистентная длина  $a$  молекул олигомеров и отношение  $(\overline{h_0^2} / \overline{h_{cb}^2})^{1/2}$  для олигомеров и полиуретанов на их основе. Показано, что гибкость цепей олигомеров и полиуретанов имеет тенденцию к увеличению с увеличением числа кислородных атомов в основной цепи; равновесная гибкость полиуретановых цепей определяется в основном свойствами их олигомерных составляющих.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
18 XI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., **A9**, 1340, 1967.
2. O. Lam, Nova Acta Reg. Soc. Sci., Uppsaliens, Ser. IV, **10**, № 6, 1937.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 417.
4. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnasso, J. Polymer Sci., **30**, 175, 1958; C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Makromolek. Chem., **41**, 31, 1961.
5. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.
6. В. Н. Цветков, Т. И. Гармснова, Р. Л. Станкевич, Высокомолек. соед., **8**, 980, 1966.
7. А. Е. Несторов, Ю. С. Липатов, Л. Осинина, Высокомолек. соед., **B10**, 277, 1968.
8. J. Moacanin, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 272, 1959.
9. Y. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
10. Y. Hearst, J. Chem. Phys., **40**, 1506, 1964.
11. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **29**, 1393, 1959.
12. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
13. Polymer Handbook, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1966.