

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 3

УДК 541.64:678.664

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИУРЕТАНОВ

*Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров,  
Ю. С. Липатов*

Получение сетчатых полимеров с заранее заданной структурой и физико-механическими свойствами становится возможным благодаря применению для синтеза олигомеров, уже несущих в себе некоторые из этих будущих свойств. Однако ряд закономерностей образования таких сеток на основе олигомеров для процессов полифункциональной поликонденсации практически не изучен. Имеющиеся литературные данные относятся в основном к исследованию механизма образования сетчатых структур из мономеров [1].

В связи с этим представлялось интересным исследовать некоторые закономерности образования сетчатых полиуретанов, в процессе синтеза которых одновременно участвуют олигомерный продукт — макродиизоцианат и мономерные продукты типа различных удлинителей и сшивателей цепи.

Было проведено изучение изменения молекулярных весов, характеристической вязкости и размеров макромолекул продуктов реакции подобного типа на разных стадиях превращения до точки гелеобразования. Результаты измерений сопоставлялись с кинетикой процесса.

Экспериментальная часть

Образование трехмерной сетки происходило в результате взаимодействия макродиизоцианата (МДИЦ) со сшивающим агентом триметилолпропаном при соотношении NCO : OH, равном 1. МДИЦ получали на основе полиоксипропиленгликоля (ППГ) с молекулярными весами 500, 1000, 3000, политетрагидрофурана (ПТМГ) с молекулярным весом 1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при соотношении ПЭ : диизоцианат, равном 1 : 2. Получение МДИЦ проводили по методике, описанной в работе [2]. Отверждение всех МДИЦ проводили при 70°. Контроль за реакцией осуществляли по количеству прореагированного изоцианата, определяемому по методу, описанному в [3]. Для физико-химической характеристики продуктов реакции на определенной стадии превращения пробы из реактора отбирали в колбы с метанолом для блокирования реакционных NCO-групп.

Поскольку метанол является плохим растворителем для полимеров подобного типа, пробы, взятые вблизи точки гелеобразования, полностью не растворялись в нем. Поэтому для полного растворения всех проб использовали смесь метанола с ацетоном. Для образцов, полученных на основе ППГ-500, смесь ацетон — метанол брали в соотношении 1 : 1, на основе ППГ-1000 и ППГ-3000 — 2 : 1 по объему. Пробы МДИЦ на основе ПТМГ с молекулярным весом 1000 отбирали в колбы с метанолом, затем метачол отгоняли и растворяли полимер в чистом ацетоне. Молекулярные веса определяли по измеренным коэффициентам поступательной диффузии и характеристической вязкости по формуле:

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

где  $D$  — коэффициент поступательной диффузии;  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя;  $T$  — абсолютная температура;  $M$  — молекулярный вес;  $[\eta]$  — характеристическая

вязкость. Константу  $A_0$  определяли для каждого МДИЦ по  $[\eta]$ ,  $D$  и значениям  $M$ , определенным по концевым группам, а для продуктов реакции с данным типом МДИЦ — измерением диффузии и седиментации наиболее высокомолекулярных образцов. Полученные таким образом константы оказались практически одинаковы и равны для МДИЦ: на основе ППГ-500 —  $3,14 \cdot 10^{-10}$ ; ППГ-1000 —  $3,03 \cdot 10^{-10}$ ; ППГ-3000 —  $3,20 \cdot 10^{-10}$ ; ПТМГ-1000 —  $2,50 \cdot 10^{-10}$  эрг/град.

В дальнейшем эти значения  $A_0$  использовали для определения молекулярных весов всех образцов. Измерения коэффициентов поступательной диффузии проводили в растворах с концентрацией до  $\sim 1\%$  без экстраполяции на нулевое разбавление раствора, так как используемые растворители являются плохими для данных полимеров и концентрационная зависимость  $D$  отсутствовала. Размеры макромолекул определяли по известному эмпирическому соотношению, связывающему  $D$  и размеры цепи:

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{BT}{D\eta_0},$$

где  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичный радиус инерции;  $T$  — абсолютная температура,  $B = 1,06 \cdot 10^{-17}$  эрг/град.

### Результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные результаты представлены в табл. 1—4. На рис. 1 приведена зависимость молекулярного веса от степени превращения для МДИЦ разного молекулярного веса. Как видно из рис. 1, молекулярный вес для всех систем практически не изменяется до  $\sim 50$ — $60\%$ -ного превращения. Характерно, что начало резкого увеличения молекулярного веса происходит раньше для МДИЦ с большим молекулярным весом (так, для МДИЦ на основе ППГ-1000, 3000 и ПТМГ-1000 мо-

Таблица 1

**Зависимость  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $M$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ ,  $R^2/M$  от степени превращения для МДИЦ на основе ППГ-500**  
(Растворитель — метанол : ацетон = 1 : 1)

Превращение, %	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{с}$	$D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$M$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , $\text{\AA}$	$R^2/M$
0,0	0,085	5,25	940	14,5	0,225
31,0	0,0945	4,86	1060	15,7	0,232
45,0	0,106	4,48	1210	17,0	0,239
55,0	0,11	4,25	1360	18,0	0,239
64,5	0,102	4,15	1570	18,4	0,227
68,0	0,107	4,15	1500	18,4	0,227
71,0	0,116	3,73	1900	20,4	0,221
73,0	0,140	2,18	8000	34,8	0,154

Таблица 2

**Зависимость  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $M$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ ,  $R^2/M$  от степени превращения для МДИЦ на основе ППГ-1000**  
(Растворитель — метанол : ацетон = 2 : 1)

Превращение, %	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{с}$	$D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$M$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , $\text{\AA}$	$R^2/M$
0,0	0,075	3,95	1480	16,8	0,192
15,0	0,073	3,93	1560	17,0	0,186
25,0	0,074	3,90	1570	17,0	0,185
30,0	0,074	3,92	1560	17,0	0,185
51,0	0,087	3,80	1400	17,2	0,210
63,0	0,086	2,23	7150	29,7	0,124
66,0	0,102	1,51	19 500	44,0	0,100
68,0	0,120	1,601	57 000	66,0	0,077

молекулярный вес увеличивается с  $\sim 50$ — $55\%$ -ного превращения, а для МДИЦ на основе ППГ-500 — лишь с  $\sim 66$ — $68\%$ -ного превращения).

Тот факт, что до  $\sim 50\%$ -ного превращения не происходит заметного увеличения молекулярного веса свидетельствует о том, что на этой стадии происходит лишь присоединение молекул триметилолпропана к МДИЦ по обычному механизму линейной поликонденсации [4]. Вероятно, присоединение молекул триметилолпропана к МДИЦ заканчивается при степенях превращения  $\sim 30$ — $35\%$ , о чем можно судить по излому на анаморфозах кинетических кривых реакций (рис. 2), которые, как показано в работе [2], появляются в результате изменения скорости реакции при присоединении всех молей триметилолпропана к МДИЦ одним концом. Действительно, степень превращения 30—35% как раз соответствует присоединению всех молекул триметилолпропана к МДИЦ по одной группе, так как

мольное соотношение триметилолпропан : МДИЦ равно 2 : 3. В дальнейшем в реакцию, вероятно, в основном вступают как непрореагировавшие МДИЦ, так и «димеры», образовавшиеся на первых стадиях превращения. Начиная с ~ 60 %-ного превращения происходит образование сильно разветвленных макромолекул, о чем свидетельствует резкое уменьшение отношения  $(\bar{R}^2 / M)$  в зависимости от молекулярного веса (см. табл. 1—4).

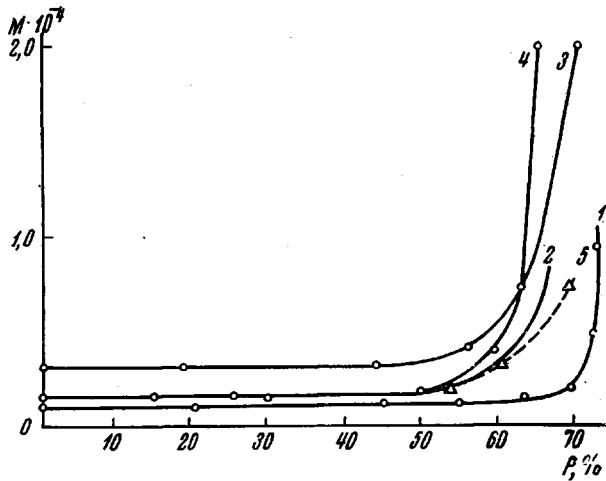


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса продуктов реакции МДИЦ на основе ППГ-500 (1), ПТМГ-1000 (2), ППГ-3000 (3), ППГ-1000 (4) и 4,4'-дифенилметандизоцианата с триметилолпропаном от степени превращения (P). Теоретически рассчитанная кривая согласно теории Флори [1] для ППГ-1500 (5)

Об образовании сильно разветвленных макромолекул на этих стадиях можно судить и по величине показателя степени в уравнениях типа  $D = KM^b$ , равном во всех случаях 0,384, что характерно для «сильно разветвленных» полифункциональных цепей [5].

Таблица 3

Зависимость  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $M$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ ,  $\bar{R}^2/M$  от степени превращения для МДИЦ на основе ППГ-3000  
(Растворитель — метанол : ацетон = 2 : 1)

Превра-щение, %	$[\eta]$ , $\text{d}^4/\text{s}$	$D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$M$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , $\text{\AA}$	$\bar{R}^2/M$
0,0	0,164	2,52	3100	26,2	0,223
19,0	0,160	2,57	2940	25,7	0,226
44,0	0,163	2,57	2900	25,7	0,229
56,5	0,264	1,95	4000	33,7	0,286
69,0	0,375	1,26	10 700	49,0	0,226
70,5	0,390	1,00	20 800	66,0	0,210
72,0	0,40	0,745	49 500	89,0	0,161

Таблица 4

Зависимость  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $M$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ ,  $\bar{R}^2/M$  от степени превращения для МДИЦ на основе ПТМГ-1000  
(Растворитель — ацетон)

Превра-щение, %	$[\eta]$ , $\text{d}^4/\text{s}$	$D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$M$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , $\text{\AA}$	$\bar{R}^2/M$
0,0	0,139	3,5	1550	27,0	0,470
47,0	0,175	3,5	1500	27,0	0,485
53,0	0,175	3,4	1600	27,6	0,475
56,5	0,185	2,98	2240	31,3	0,44
60,0	0,184	2,48	3970	37,8	0,361
64,0	0,205	2,17	5500	43,5	0,360
66,0	0,226	1,92	6850	49,0	0,353

Образование разветвленных макромолекул сопровождается резким возрастанием молекулярного веса в сравнительно небольшом диапазоне изменения степени превращения. При этом прирост молекулярного веса на процент превращения превосходит теоретически рассчитанный согласно теории Флори для процессов равновесной полифункциональной поли-

конденсации мономеров (см. рис. 1, кривая 5) [1]. Это свидетельствует об ином механизме образования сетки, получающейся из олигомеров по сравнению с образованием трехмерных полимеров на основе мономерных продуктов. Можно предположить, что повышенная вязкость олигомерной системы по сравнению с мономерной приводит к неравномерному росту отдельных цепей и затрудняет равномерное формирование старого продукта. На кривых турбидиметрического титрования (рис. 3) отчетливо видно несколько изломов, характерных для кривых титрования смеси не-

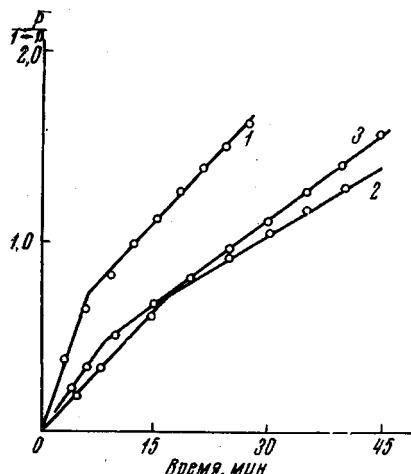


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от времени для МДИЦ на основе ППГ-500 (1), ППГ-1000 (2) и ПТМГ-1000 (3)

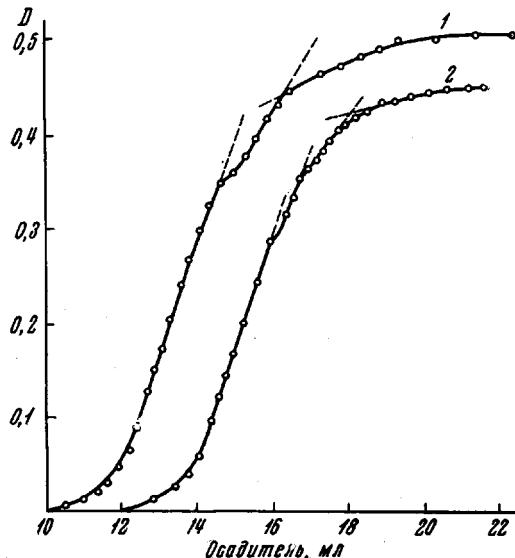


Рис. 3

Рис. 3. Кривые осаждения продуктов реакции МДИЦ на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата с триметилолпропаном для 61,5%-ного (1) и 63%-ного превращения (2). (Для ясности кривые 1 и 2 разнесены по оси абсцисс). Растворитель — эфир, осадитель — изооктан

скольких фракций с резко отличными молекулярными весами. Это свидетельствует о неравномерном росте цепей макромолекул, в результате чего получается набор дискретных значений молекулярного веса, причем этот набор увеличивается при приближении к точке гелеобразования.

Таким образом, результаты исследования показывают, что механизм образования трехмерной сетки из олигомеров отличается от аналогичного процесса, протекающего в мономерной системе. Можно предположить, что причинами такого отличия является повышенная вязкость системы вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий, характерных для полиуретанов [6], что приводит к неравномерному росту отдельных цепей и затрудняет равномерное формирование сетчатого продукта.

### Выводы

1. Изучено изменение молекулярных весов, характеристической вязкости и размеров макромолекул продуктов реакции макродизоцианатов на основе ППГ-500, 1000, 3000, ПТМГ-1000 и 4,4'-дифенилметандизоцианата с триметилолпропаном на разных стадиях превращения до точки гелеобразования.

2. Показано, что до  $\sim 50\text{--}60\%$  реакция протекает по обычному механизму полифункциональной поликонденсации для мономеров. Начиная с

~55—60%-ного превращения происходит образование сильно разветвленных макромолекул, сопровождающееся резким увеличением молекулярного веса, который растет значительно быстрее, чем для аналогичных процессов в мономерных системах.

3. Высказано предположение, что особенности образования сетки из олигомеров связаны с повышенной вязкостью систем и сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые приводят к неравномерному росту цепей макромолекул.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
11 III 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 3096, 1941.
2. A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fukui, Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 25, 1, 1963.
3. H. E. Stagg, Analyst, 71, 5571, 1946.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полiamиды, Изд-во АН СССР, 1962.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Блыкевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.

---

#### SOME FEATURES OF RISING OF NETWORK POLYURETHANES

*T. E. Lipatova, V. K. Ivashchenko, A. E. Nesterov,  
Yu. S. Ltpatov*

#### Summary

Changing of molecular weights, intrinsic viscosity and dimensions of macromolecules of products based on macrodiisocyanates obtained from polyoxypropylene glycols with different molecular weight, polytetrahydrofuran and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate with trimethylolpropane on different degrees of conversion has been studied. The reaction proceeds on different mechanisms to usual monomers. Ideas about peculiarities of rising of network structures from oligomers have been proposed.

---