

УДК 678.66:53

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРА МУТНОСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ СЕТКИ ИЗ
ОЛИГОМЕРОВ

*A. E. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко,
Ю. С. Липатов*

В работах по исследованию процесса образования сетчатого полиуретана из олигомеров нами было высказано предположение, что монолитный сетчатый полиуретан получается из отдельных микроблоков, связанных редкими химическими связями [1, 2]. Свидетельством того, что в данном случае мы имеем дело не со сплошной сетчатой структурой, а с телом, состоящим из набора отдельных структурных элементов, могут служить также электронно-микроскопические исследования [3], плохие физико-механические свойства сетчатых полиуретанов, полученных из олигомеров [2], а также другие данные [4].

В настоящей работе сделана попытка выяснить, действительно ли происходит образование зародышей (микроблоков), установить момент их появления и характер поведения в ходе реакции. Для этой цели мы использовали метод спектра мутности [5], позволяющий определить размеры частиц новой фазы в растворе, а также их концентрацию. Так как макромолекулы в исследованном случае при достижении точки гелеобразования являются сильно разветвленными [1] и, следовательно, достаточно компактными, применение этого метода является вполне обоснованным [5].

Кроме того, нами были выполнены дилатометрические измерения контракции для одной из реакций с целью выявления возможных особенностей изменения объема в ходе реакции отверждения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования по методу спектра мутности были взяты продукты реакции макродиизоцианатов на основе полипропиленгликоля (ППГ) марки «Pluracol P» (Wyandotte Chemical) с $M = 1000$ и 2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропаном на разных стадиях превращения. Получение макродиизоцианата, процесс отверждения и отбор проб для исследования аналогичны описанным в работе [6]. В качестве растворителей были взяты смеси ацетона с метанолом в соотношении $2:1$ и $5:1$ для продуктов реакции на основе ППГ-2000 и ППГ-1000 соответственно. Дилатометрические измерения контракции выполнены для реакции отверждения макродиизоцианата на основе ППГ-2000 отечественного производства. Отверждение во всех случаях проводили при 80° . Для определения параметров частиц в растворах использовали метод спектра мутности, позволяющий определять размеры частиц без знания их концентрации и относительного показателя преломления m (в определенном диапазоне размеров), а также число частиц в 1 см^3 раствора [5]. Согласно этому методу, размер частиц r_w (r_w — средневесовой радиус частиц) определяется путем построения графика зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ (D — оптическая плотность растворов, λ — длина волны света), наклон прямолинейной части которого n является сложной функцией размеров и относительного показателя преломления частиц m . По n , найденным экспериментально, определяли средневесовой радиус частиц из расчетного графика $n = n(a)$, где $a = 2\pi r_w / \lambda'$ (λ' — длина волны света в растворе). Для случаев $n < 2$, когда a зависит от m , расчеты

проводили из графиков, построенных для случая $m = 1,05$, так как максимально возможное значение m (для «сухих частиц») равно $\sim 1,1$. Число частиц N определяли по формуле $N = \tau / R$, где N — число частиц в 1 cm^3 раствора, τ — мутность, R — «сечение рассеяния» частицы, которые табулированы в работе [7] от $a = 2\pi r / \lambda$ и пересчитаны для ацетона *.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, размеры частиц r_w , определяемые методом спектра мутности, в интервале степеней превращения ~ 70 — $77,5\%$ для системы на основе ППГ-2000 в пределах ошибки эксперимента практически не изменяются и лишь с $\sim 80\%$ превращения начинают резко увеличиваться. Число частиц N в интервале степеней превращения, где r_w не меняется, для одинаковых концентраций растворов возрастает. При увеличении степени превращения от $\sim 90\%$ наблюдается очень резкий рост r_w , в то время как N уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается и для продуктов реакции на основе ППГ-1000. Однако в этом случае рост r_w и уменьшение числа частиц начинаются при несколько меньших степенях превращения и происходят значительно резче. Из рассмотрения рис. 1 и таблицы (данные приведены для концентрации $c = 5,05\%$) видно, что r_w в области ~ 70 — 80% превращения для ППГ-1000 и ППГ-2000 практически одинаковы, но N при одинаковых степенях превращения для ППГ-1000 в несколько раз больше, чем для ППГ-2000. Как видно из таблицы, измеренные размеры частиц значительно превосходят минимальные размеры, доступные измерению методом спектра мутности ($\sim 200 \text{ \AA}$). Тот факт, что при $\sim 70\%$ превращения наблюдаются частицы размером $\sim 600 \text{ \AA}$, а при $67,5\%$ не обнаруживаются частицы даже с размером $\sim 200 \text{ \AA}$, и то, что в определенном диапазоне степеней превращения размер этих частиц практически не меняется, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Начиная с $\sim 67,5\%$ превращения, когда макромолекулы достигают максимальной степени сложности и резко увеличивается полидисперсность продуктов реакции [1], происходит агрегация макромолекул в системе с последующей реакцией внутри агрегата, что приводит к образованию микросеток (микрогелей), которые и наблюдаются в растворах с помощью метода спектра мутности [5]. Одновременно с этим происходит увеличение концентрации таких частиц и рост макромолекул, не вошедших в их состав [1]. При определенной концентрации частиц в системе происходит их взаимодействие, в результате чего возрастает размер частиц и уменьшается их число. Как видно из рис. 1 и таблицы, эта концентрация, при которой начинается их взаимодействие, разная для систем на основе ППГ-1000 и ППГ-2000, несмотря на то, что r_w у них практически одинаковы. Для подтверждения того, что измеряемые по методу спектра мутности частицы являются микросетками, а не классическими агрегатами в растворе, был измерен r_w частиц при разных концентрациях раствора (~ 1 — 6%) и в разных растворителях. Оказалось, что r_w остается неизменным. Кроме того, был расфракционирован один из образцов, где были

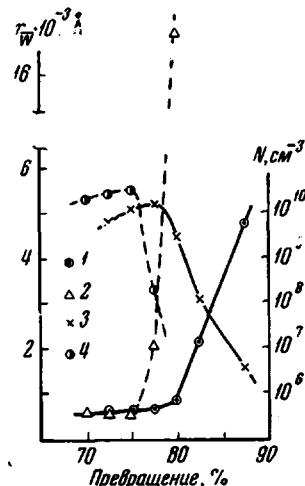


Рис. 1. Зависимость r_w (1, 2) и N (3, 4) для продуктов реакции на основе ППГ-1000 (пунктир) и ППГ-2000 (сплошная линия) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропионом в растворах с концентрацией $5,05\%$ от степени превращения

* Авторы пользуются случаем выразить свою признательность В. И. Кленину за предоставленные таблицы.

обнаружены такие частицы, и измерена угловая зависимость интенсивности рассеянного света I_{90° / I_0 первой фракции (весовая доля 0,088) (I_{90° — интенсивность рассеяния под углом θ) для разных концентраций раствора и при разных температурах. Как видно из рис. 2, I_{90° / I_0 имеет резкий изгиб вниз при углах $< 90^\circ$ (методика эксперимента подобна описанной в [8]). Такое поведение I_{90° / I_0 характерно для растворов, в которых присутствует небольшое количество частиц большого молекулярного веса типа агрегатов, значительно превосходящих по молекулярному весу основную массу макромолекул образца (см., например, [9]). Тот факт, что I_{90° / I_0 не меняется с температурой и концентрацией раствора, по-видимому, может свидетельствовать о том, что частицы не являются обычными агрегатами макромолекул.

Дилатометрические измерения показали, что на кривой контракции можно выделить несколько изломов, соответствующих тем стадиям превращения, при которых появляются частицы микросеток и начинается их взаимодействие (см. рис. 3).

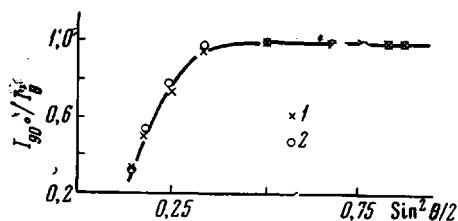


Рис. 2. Зависимость асимметрии рассеяния I_{90° / I_0 от температуры для образца на основе ППГ-1000 в метилэтилкетоне ($c = 0,171 \text{ г} / 100 \text{ мл}$): 1 — 20, 2 — 70°

стадиям превращения, при которых появляются частицы микросеток и начинается их взаимодействие (см. рис. 3).

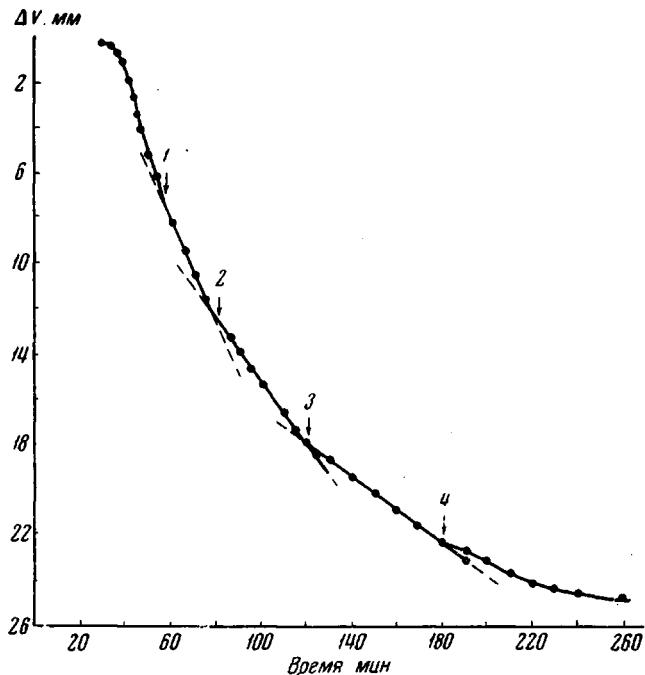


Рис. 3. Дилатометрическая кривая контракции для реакции системы на основе ППГ-2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с trimetilolпропаном: 1 — 55, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 92% превращения

Таким образом, эти и полученные ранее данные [1, 2] показывают, что образование сетчатого продукта на основе олигомеров протекает довольно сложным образом и его можно разграничить на несколько этапов и представить следующим образом: на первом этапе до $\sim 67,5\%$ превра-

щения происходит обычный рост макромолекул со все более увеличивающейся сложностью строения и полидисперсностью [2]; при достижении максимальной степени сложности макромолекул ($\sim 67,5\%$ превращения) происходит агрегация макромолекул. В результате реакции внутри таких агрегатов в системе появляются сетчатые микрочастицы. При дальнейшем протекании реакции растет число таких микрочастиц и при определенной концентрации их в системе они начинают взаимодействовать между собой, в результате чего наблюдается увеличение размера частиц и уменьшение их числа. Характерно, что начальный размер сетчатых микрочастиц практи-

Размеры и число частиц продуктов реакции на основе ППГ-1000, ППГ-2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с trimetilolпропаном в растворах с = 5,05 %

Превращение, %	ППГ-1000		ППГ-2000		$\frac{N(1000)}{N(2000)}$
	r_w , Å	N/cm^3	r_w , Å	N/cm^3	
70	610	$3,46 \cdot 10^{10}$	—	—	—
72,5	610	$4,17 \cdot 10^{10}$	650	$7,5 \cdot 10^9$	5,57
75	610	$5,2 \cdot 10^{10}$	690	$1,46 \cdot 10^{10}$	3,56
77,5	2200	$3,0 \cdot 10^8$	660	$2,14 \cdot 10^{10}$	—
80	17000	—	870	$5,0 \cdot 10^9$	—
82,5	—	—	2150	$1,21 \cdot 10^8$	—
87,5	—	—	4800	$6,2 \cdot 10^6$	—

тически одинаков для систем на основе ППГ-1000 и ППГ-2000. Одновременно с образованием сетчатых микрочастиц в системе происходит и рост малых золь-частиц с сохранением подобия их формы [1]. В результате этого окончательно сформировавшийся сетчатый полимер должен состоять из набора отдельных структурных элементов различного размера, которые представляют собой сетчатые микрочастицы и их агрегаты, включенные в сплошную полимерную сетку.

В заключение авторы выражают благодарность С. Я. Френкелю за ценные советы при выполнении данной работы.

Выводы

1. Проведено изучение отверждающейся системы на основе ППГ-1000 и ППГ-2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с trimetilolпропаном методом спектра мутности, а также дилатометрическое исследование реакции макродиизоцианата на основе ППГ-2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с trimetilolпропаном при 80° .

2. Показано, что при достижении максимальной степени сложности макромолекул ($\sim 67,5\%$ превращения) в системе появляются сетчатые микрочастицы, число которых увеличивается практически без изменения их размеров в диапазоне ~ 70 – 80% превращения. При определенной концентрации начинается их взаимодействие, в результате чего резко увеличивается размер частиц и уменьшается их число. Начальный размер сетчатых микрочастиц для обоих систем практически одинаков и равен ~ 600 – 650 Å.

3. Дилатометрически показано, что на кривых контракции четко прослеживается несколько изломов, соответствующих тем степеням превращения, при которых появляются зародыши и начинается их взаимодействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
2. Т. Э. Липатова, А. Е. Нестеров, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 1039, 1970.
3. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.
4. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., А12, 1555, 1970.
5. В. И. Кленин, Н. К. Колниболовичук, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32.
6. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А11, 601, 1969.
7. W. Heller, W. J. Pagonis, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 246.
9. C. Strazielle, Makromolek. Chem., 119, 50, 1968.

APPLICATION OF TURBIDITY SPECTRUM METHOD TO THE PROCESS OF RISING OF POLYURETHANE NETWORK FROM OLIGOMERS

A. E. Nesterov, T. E. Lipatova, S. A. Zubko, Yu. S. Lipatov

Summary

Setting of the system polypropyleneglycols ($M = 1000$ and 2000), 4,4'-diphenylmethanediisocyanate and trimethylolpropane has been studied by means of turbidity spectra. Dilatometrically the reaction of macrodiisocyanate based on polypropyleneglycole ($M = 2000$) and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate with trimethylolpropane has been studied at 80°C . After the formation of the maximum branching micronetworks appear. At conversions 70—77.5% their concentration increases but dimensions remain nearly constant. At certain concentration of the network their interaction starts which gives rise to sudden increase of their dimensions and decrease of the concentration. The initial dimensions are 600 — 650 Å. Dilatometric measurements reveal flexion points at conversions corresponding to appearance of the micronetwork and their interaction.
