

УДК 541.64:678.664

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИУРЕТАНОВОЙ СЕТКИ ИЗ ОЛИГОМЕРОВ

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

Ранее нами было показано [1, 2], что процесс формирования трехмерных полиуретановых сеток из олигомеров имеет ряд особенностей, отличающих его от процесса получения обычной трехмерной сетки из мономеров. Одной из вероятных причин появления таких особенностей являются сильные межмолекулярные взаимодействия как в самих олигомерных системах, так и в получающихся на их основе полимерных продуктах. Как показано в работах [3, 4], межмолекулярные взаимодействия могут изменяться даже в ходе реакции образования полиуретанов.

Так как изменение межмолекулярных взаимодействий обычно сопровождается изменением подвижности молекулярных цепей, то это, в свою очередь, должно, вероятно, оказывать существенное влияние и на процесс формирования трехмерной сетчатой структуры.

В связи с этим представляет интерес исследование процесса формирования полиуретановой сетки в условиях разных межмолекулярных взаимодействий, достигаемых изменением температурных условий проведения процесса.

В данной работе нами было исследовано изменение молекулярных весов, характеристической вязкости, полидисперсности и размеров макромолекул продуктов реакции, полученных при 70 и 126°, как до точки геля, так и золь-фракций после точки геля, с целью получения информации о ме-

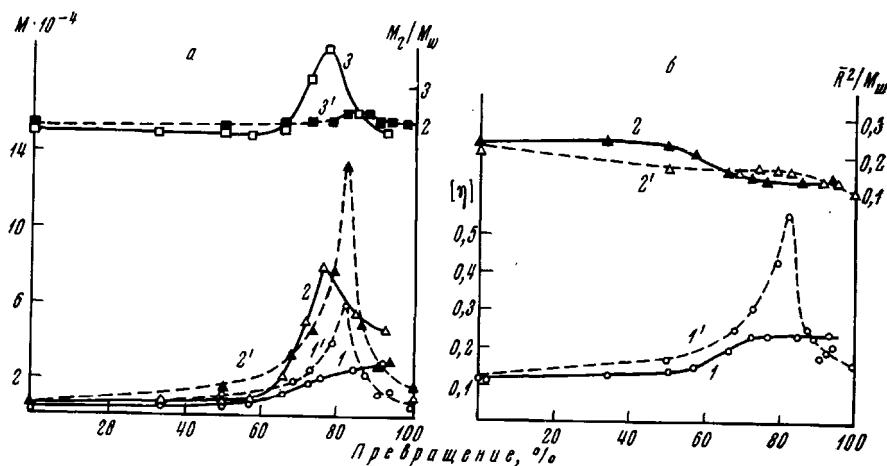


Рис. 1. Зависимость молекулярных весов M_w (1, 1'), M_n (2, 2') и полидисперсности (3, 3') (а) и характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 1') и отношения R^2/M_w (2, 2') (б) для продуктов реакции системы при 70° (сплошная линия) и 125° (пунктир) от степени превращения

ханизме формирования трехмерной сетки при этих условиях. В качестве объектов исследования была взята отверждающаяся система, описанная ранее [2]. Методика приготовления образцов и проведения эксперимента была такой же, как и в работе [2].

Результаты исследования приведены в таблице и на рис. 1—3. Как видно из рис. 1, при $\sim 50\%$ превращения молекулярный вес M_w , характеристическая вязкость и полидисперсность продуктов реакции при 125°

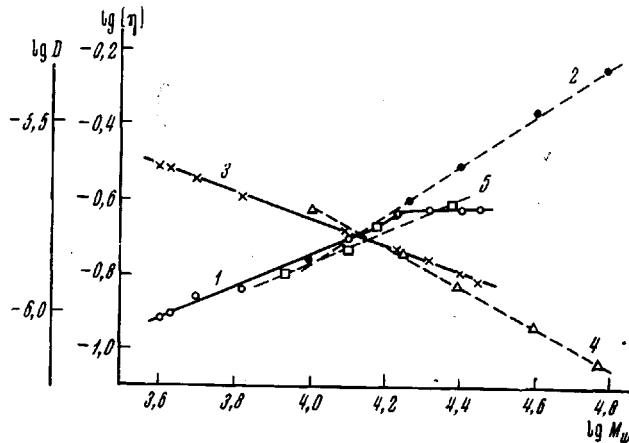


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ (1, 2) и $\lg D$ (3, 4) от $\lg M_w$ для продуктов реакции системы при 70° (сплошные линии) и при 125° (пунктир) от степени превращения, а также зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для золь-фракций системы, отверждающейся при 125° (5)

больше, чем при 70° , в то время как отношение \bar{R}^2 / M_w меньше, чем при 70° . Эти факты свидетельствуют о том, что на этих стадиях превращения при 125° образуются более разветвленные и с большим молекулярным весом макромолекулы, вероятно, типа тримеров и тетрамеров. Так как при этой температуре реакционность всех OH-групп триметилолпропана мож-

Зависимость $[\eta], M_w, M_z, M_z/M_w, (\bar{R}^2)^{1/2}, \bar{R}^2/M_w, D, A_0$ от степени превращения для продуктов реакции макродизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и 4,4'-дифенилметандизоцианата с триметилолпропаном при 125°

Превращение, %	$[\eta], \text{дл/г}$	M_w	M_z	M_z/M_w	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{сек}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{A}$	\bar{R}^2/M_w	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{эрс/град}$
0	0,12	4300	6700	1,54	3,4	32,4	0,245	2,62
50	0,17	10000	17000	1,70	1,825	42,6	0,182	2,97
68	0,25	18000	33000	1,83	1,435	54,0	0,162	3,23
73	0,31	24800	47500	1,91	1,175	66,0	0,175	3,16
79	0,43	40000	78500	1,97	0,93	83,5	0,175	3,26
82 (золь)	0,555	61000	135000	2,22	0,76	102,0	0,17	3,35
87 »	0,248	23500	50000	2,14	—	—	—	—
91 »	0,183	12500	26000	2,0	1,85	42,0	0,14	3,3
94 »	0,219	15000	29300	1,96	1,7	46,0	0,14	3,46
100 »	0,16	8400	17000	2,0	2,5	30,6	0,11	3,76

но считать практически равноценной [5], возможность образования более разветвленных и с большим молекулярным весом макромолекул на этих стадиях вполне вероятна.

Начиная с $\sim 50\%$ превращения и до точки геля, начинается очень резкое увеличение молекулярных весов M_z и M_w . Однако в данном случае полидисперсность продуктов изменяется незначительно, в отличие от про-

цесса при 70° . В то время как при 70° характеристическая вязкость в этих диапазонах степеней превращения изменяется незначительно с увеличением молекулярного веса (рис. 2, кривые 1, 3), свидетельствуя об образовании сильно разветвленных макромолекул (так $a < 0,5$ и $b < 0,5$ в уравнениях, связывающих $[\eta]$ и D с M), при 125° зависимость $\lg [\eta]$ и $\lg D$ от $\lg M$ характерна для обычных линейных полимергомологов в хороших растворителях (рис. 2, кривые 2, 4, $a = 0,68$ и $b = 0,56$).

Эти данные свидетельствуют о том, что при 125° , начиная с $\sim 50\%$ превращения, происходит преимущественно направленный линейный рост полимерных цепей, причем цепи растут равномерно. Большие значения \bar{R}^2 / M_w после $\sim 60\%$ превращения для процесса при 125° также подтверждают этот вывод (рис. 1, б). В отличие от процесса при 70° , в данном случае из-за малого изменения полидисперсности продуктов реакции вплоть до точки геля, гелеобразование в системе начинается при несколько больших степенях превращения. Так если при 70° критическая степень завершенности реакции P_{kp} в точке геля составляет $\sim 74\%$ (теоретическая величина P_{kp} , рассчитанная по Флори [6] для данной системы, составляет 71% превращения), то при 125° величина P_{kp} несколько смещается в область более высоких степеней превращения $\sim 79-80\%$. В точке геля при 125° полидисперсность продуктов несколько увеличивается. Так при $\sim 82\%$ превращения отношение M_z / M_w достигает значения $\sim 2,2$, причем на этой стадии превращения уже имеется незначительное количество микрогеля, т. е. начало гелеобразования сопровождается увеличением полидисперсности системы.

Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе за точку геля дальнейшее формирование сетки при 125° также резко отличается от процесса формирования сетки при 70° . Так при 70° полидисперсность золь-фракций значительно уменьшается. При этом молекулярный вес M_w продолжает увеличиваться, в то время как характеристическая вязкость остается постоянной. Как следует из наших данных [2] при 70° цепи растут неравномерно, вероятно из-за сильных межмолекулярных взаимодействий, и гель образуется, в первую очередь, в результате взаимодействия между собой очень разветвленных макромолекул. Наряду с этим макромолекулы с большой степенью сложности продолжают увеличиваться с сохранением подобия их формы. При 125° при переходе за точку геля полидисперсность золь-фракций остается практически неизменной. При этом молекулярные веса M_z и M_w , а также характеристическая вязкость уменьшаются по мере протекания реакции. Такое поведение системы, вероятно, связано с тем, что при переходе за точку геля при 125° происходит равномерный рост частиц микрогеля, которые в дальнейшем соединяются между собой в пространственную сетку. Как видно из рис. 3, всю область реакции за точкой геля можно условно разбить на три стадии. С момента гелеобразования и до $\sim 85\%$ превращения происходит в основном рост частиц микрогеля. После $\sim 85\%$ превращения образующиеся частицы микрогеля соединяются между собой с образованием сплошной пространственной структуры. На последних стадиях превращения происходит достройка пространственной сетки за счет остающихся низкомолекулярных компонент. Характерно, что из полностью отверженного полимера (100% превращения по NCO-группам) вымывается в обоих случаях $3-5\%$ золь-фракции. Молекулярные веса этих золь-фракций того же порядка (70°) или больше (125°) молекулярного веса исходного макродиизоцианата, в то время как отношение \bar{R}^2 / M_w —

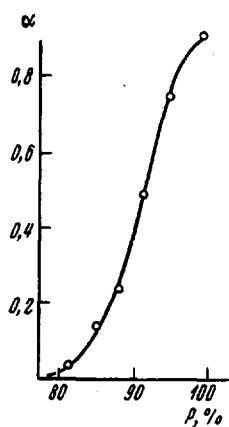


Рис. 3. Зависимость весовой доли золь-фракции от степени превращения для продуктов реакции системы при 125°

меньше (рис. 1, б, кривая 2'). Возможно, в этих макромолекулах произошла внутримолекулярная циклизация, в результате чего NCO-группы оказались заблокированными, и поэтому эти макромолекулы не вошли в состав полимерной сетки.

Таким образом, приведенные данные показывают, что повышение температуры отверждения с 70 до 125° резко изменяет процесс формирования полиуретановой сетки из олигомеров. Это, по-видимому, связано с тем, что

при 125° значительно уменьшается межмолекулярное взаимодействие в системе, приводящее к увеличению подвижности макромолекул, которая, в свою очередь, оказывает существенное влияние на рост полимерных цепей и формирование сетки. Действительно, при сравнении ИК-спектров поглощения исходного макродиизоцианата видно, что повышение температуры от 70 до 125° приводит к перераспределению водородных связей. Так с повышением температуры интенсивность полосы поглощения NH-группы в области 3340 cm^{-1} , связанной водородной связью, несколько уменьшается. При этом в области 3456 cm^{-1} появляется полоса поглощения, которую можно отнести к свободной NH-группе [7] (рис. 4).

Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходного макродиизоцианата в блоке при 70° (пунктир) и 125° (сплошная линия). Полоса 3456 cm^{-1} соответствует несвязанной водородными связями NH-группе

Рыв у образцов, полученных при 125° примерно в два раза выше ($[\sigma]_{\text{разр}, 60^\circ} = 9,6$, $[\sigma]_{\text{разр}, 125^\circ} = 17 \text{ кГ/см}^2$), чем у образцов, полученных при 70°. Примерно в два раза больше и относительное удлинение у этих образцов ($\varepsilon_{60^\circ} = 85$; $\varepsilon_{125^\circ} = 183,7\%$).

Таким образом, результаты исследования показали, что проведение процесса при 125° в условиях меньших межмолекулярных взаимодействий приводит к более равномерному росту молекулярных цепей преимущественно линейного строения и к улучшению физико-механических свойств полученных полимеров.

Выводы

- Изучено изменение молекулярных весов, полидисперсности, характеристической вязкости и размеров макромолекул продуктов реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с trimетилолпропаном при 70 и 125° как до точки геля, так и золь-фракций после точки геля.

- Показано, что процесс формирования трехмерной сетки при 125° происходит в условиях меньших межмолекулярных взаимодействий, приводящих к повышению подвижности молекулярных цепей. Это приводит к тому, что в этих условиях цепи растут равномерно и преимущественно линейно. При переходе за точку геля происходит равномерный рост частиц микрогеля, соединяющихся в дальнейшем в сплошную пространственную сетку. На последних стадиях превращения происходит деструкция пространственной сетки за счет оставшихся низкомолекулярных компонент.

- Резкие изменения в росте полимерных цепей при повышении температуры отверждения приводят к значительному изменению физико-механических свойств конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A11**, 601, 1969.
 2. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B12**, 150, 1970.
 3. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Р. А. Локтионова, Высокомолек. соед., **A10**, 1554, 1968.
 4. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Раппопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **7**, 778, 1965.
 5. Б. Е. Мюллер, Н. В. Панова, Н. П. Апухтина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 89.
 6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3083, 3091, 1941.
 7. Takehide Tanaka, Tetsuo Yokagama, Yukio Yamaguchi, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2137, 1968.
-

EFFECT OF TEMPERATURE ON RISING OF POLYURETHANE NETWORK FROM OLIGOMERS

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

Summary

It has been studied variation of molecular weights (M_z , M_w), intrinsic viscosity [η] and molecular dimensions of the reaction products of macrodiisocyanate ($M = 2000$) based on polypropyleneglycole and of 4,4'-diphenylmethanediisocyanate with trimethylolpropane. The measurements have been carried out before the gel-point and after it with sol-fraction at 70 and 125°C. Formation of the polyurethane network at 125°C proceeds in a quite different way to 70°C. At 125°C the chains grow uniformly and mainly linearly (from 50% to the gel-point). After the gel-point the microgel particles uniformly grow to continuous network. Rising of the setting temperature bring about improvement of physico-mechanical properties of the polymer.
