

УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ**

*Т. Э. Липатова, С. А. Зубко*

Процесс формирования трехмерных сетчатых полимеров сопровождается образованием разветвленных макромолекул различной сложности. Флори [1] теоретически показал, что распределение цепей по молекулярной сложности очень широкое.

Образования большой молекулярной сложности, по-видимому, становятся центрами, вокруг которых образуются зародыши трехмерной структуры (микрогель). В результате при достижении определенной конверсии реакционная система становится структурно неоднородной. Можно предположить, что в этих условиях становится возможным разделение системы на две фазы (золь — гель) вследствие явления микронесовместимости, т. е. система становится микрогетерогенной.

Переход системы от гомогенной к микрогетерогенной должен вызвать изменения в механизме формирования сетки, а также сопровождаться изменением ее релаксационных свойств.

С целью проверки высказанных выше предположений нами была исследована кинетика отверждения полиуретановых систем в сочетании с измерениями параметров стеклования системы в процессе формирования сетки.

**Экспериментальная часть**

Исследования проводили калориметрическим методом на системе макродиизоцианат — триол. Для синтеза макродиизоцианата были использованы полиоксипропиленгликоли с молекулярными весами 500, 1000 и 2000 (ППГ-500, ППГ-1000, ППГ-2000); полиокситетраметилентегликоли с молекулярными весами 1000 и 2000 (ПТГФ-1000 и ПТГФ-2000) и дифенилметан-4,4'-диизоцианат (ДМДИ), взятые в соотношении 1 : 2.

ДМДИ очищали двукратной вакуумной разгонкой; т. кип. 178—178,5°/3 мм; содержание основного продукта 98%.

Полиэфиры вакуумировали (5 мм) в термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой и термометром, при 80° в течение 1,5—2 час. при интенсивном перемешивании. Содержание влаги по Фишеру 0,01%.

Для получения макродиизоцианата в токе сухого аргона в реактор добавляли навеску ДМДИ. В дальнейшем реакция протекала в вакууме (5 мм) до исчезновения 50% NCO-групп. Контроль за реакцией осуществляли по известному методу [2].

В качестве триола был взят триметилолпропан (ТМП), предварительно высушенный в вакууме при 50° в течение 3—4 час.

Для получения трехмерного полимера в реактор в токе сухого аргона добавляли ТМП. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в атмосфере аргона в течение 4 мин., после чего выливали в калориметрический сосуд для дальнейших исследований. Соотношение NCO : OH = 1.

Исследование кинетики сплавки проводили на калориметрической установке, описанной в [3]. Теория применяемого нами калориметра описана в [4]. Для расчета степени завершенности процесса  $\alpha(t)$  экспериментальная кривая  $\Delta T - t$  (изменение температуры — время) была преобразована в кривую тепловыделение  $q(t)$  — время  $t$  по методу, описанному в [5]. Степень завершенности процесса рассчитывали по соотно-

шению

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t q(t) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} q(t) dt} = \frac{S(t)}{S(t_\infty)}, \quad (1)$$

где  $t_0$  и  $t_\infty$  — время начала и конца процесса;  $S(t)$  — площади, ограниченные кривой  $q(t)$  и осью времени.

Отсюда скорость процесса

$$v = \frac{da}{dt} = \frac{q(t)}{Q(t_\infty)}, \quad (2)$$

где  $Q(t_\infty)$  — количество тепла, выделившееся за время процесса.

Удельную скорость реакции второго порядка рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{q(t)}{Q(t_\infty) c_0 (1 - \alpha)^2}, \quad (3)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация NCO- или OH-групп.

При исследовании процесса стеклования\* калориметрический сосуд быстро охлаждали до температуры жидкого азота, после чего помещали в калориметрический

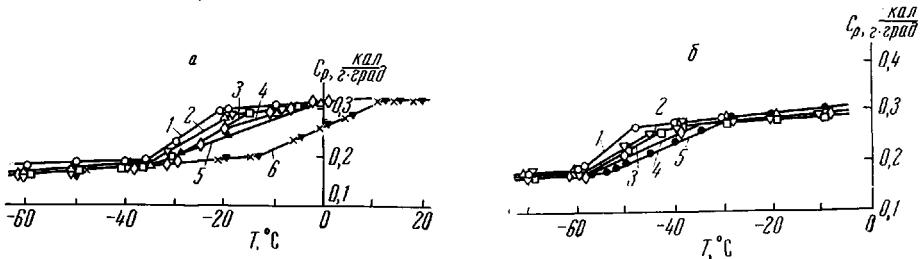


Рис. 1. Изменение зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры в области стеклообразного перехода для реакционной системы на основе ППГ-1000 (а) и ППГ-2000 (б) на различных этапах отверждения

Превращение, %: а: 1 — 20; 2 — 35; 3 — 50; 4 — 55; 5 — 85; 6 — полностью отверженная система; б: 1 — 35; 2 — 55; 3 — 75; 4 — 85; 5 — полностью отверженная система

блок, предварительно охлажденный до 0°. Затем калориметр охлаждали со скоростью 3—5 град/мин до  $-90^\circ$  и измеряли теплоемкость при повышении температуры в интервале  $-90^\circ$ —0°. При температуре 0° сосуд с исследуемой реакционной смесью извлекали из калориметра и помещали в термостат при 80°. Время выдержки строго фиксировали. После термостатирования при 80° в течение определенного времени калориметрический сосуд вновь замораживали, помещали в калориметр и проводили очередное измерение теплоемкости. Этот прием повторяли в течение 10—12 раз до полного отверждения системы. Полноту отверждения образцов, соответствовавших  $\alpha = 1$  по кинетическим кривым, контролировали путем прогрева образцов до 120—130° по кривой  $\Delta T$  —  $t$  в режиме квазистационарного нагрева.

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены две серии кривых теплоемкости исследованных систем. Каждая кривая описывает изменение теплоемкости в области стеклообразного перехода для реакционной системы на определенной стадии завершенности процесса.

На рис. 2 отражен ход теплоемкости продукта реакции, соответствующего  $\approx 55\%$  конверсии.

На основании кривых, изображенных на рис. 1, построены графики зависимостей интервала стеклования  $\Delta T_c$  и температуры стеклования  $T_c$  от степени завершенности процесса  $\alpha$ , представленные на рис. 3.

\* Исследование процесса стеклования проводили совместно с В. П. Привалко.

Температуру стеклования определяли как температуру, при которой величина скачка теплоемкости достигала половины своего полного значения. Из рисунка видно, что интервал и температура стеклования практически не изменяются вплоть до  $\approx 40\%$  превращения. Затем эти величины

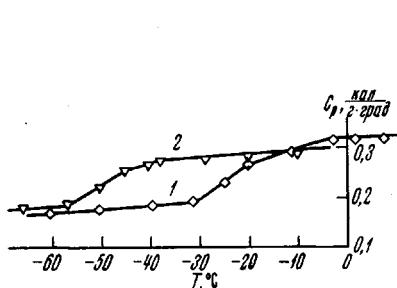


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры для реакционных систем на основе ППГ-1000 (1) и ППГ-2000 (2), достигших  $\approx 55\%$  превращения

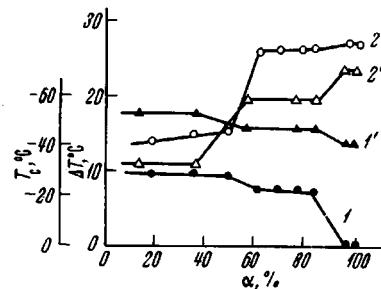


Рис. 3. Зависимость температуры (1 и 1') и интервала стеклования (2 и 2') от степени завершенности процесса для систем на основе: ППГ-1000 (1 и 2), ППГ-2000 (1' и 2')

скачкообразно изменяются в интервале конверсий  $\approx 40-70\%$ . Обращает на себя внимание появление излома на кривой теплоемкости в интервале перехода из стеклообразного в жидкое состояние при достижении 50—55 % превращения (рис. 2). В дальнейшем излом на кривой исчезает, однако ширина и температурное положение интервала остаются неизменными вплоть до 85 % превращения. В области  $\approx 85-98\%$

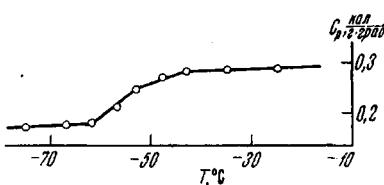


Рис. 4

Рис. 4. Температурный ход теплоемкости для системы МДИ — ТМП — 5% аэросила, достигшей  $\approx 10\%$  превращения

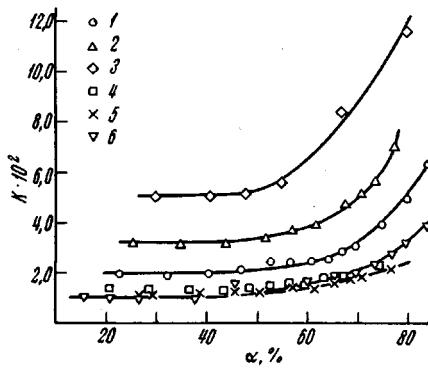


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость удельной скорости  $K$  реакции второго порядка от степени завершенности процесса отверждения систем на основе МДИ и различных полиэфиров:

1 — ППГ-2000 (70°); 2 — ППГ-2000 (80°); 3 — ППГ-2000 (90°); 4 — ПТГФ-2000 (70°);  
5 — ПТГФ-1000 (70°); 6 — ППГ-500 (70°)

интервал и температура стеклования вновь претерпевают резкое изменение.

Наблюдаемые изменения, связанные с возникновением излома на кривой теплоемкости, по-видимому, могут быть объяснены наличием в системе двух различных областей релаксации, вызванных нарушением равномерности распределения свободного объема и локализацией его [6, 7] в областях образовавшегося микрогеля.

Это предположение мы попытались проверить на модельной системе МДИ (на основе ППГ-2000) — ТМП — 5 вес.% аэросила. Исследовали систему, достигшую  $\approx 10\%$  превращения. Как известно [8], аэросил является тонкодисперсным наполнителем, имеющим на поверхности частиц

гидроксильные группы, способные к взаимодействию с NCO-группами МДИ. В результате частицы или агрегаты частиц аэросила могут образовывать единое целое с адсорбированным слоем МДИ, благодаря наличию как физических, так и химических связей между МДИ и наполнителем. Если такие образования отождествить с областями микрогеля, то релаксационное поведение модельной системы должно быть аналогичным поведению реальной системы, достигшей 50—55% превращения. Ход кривой теплоемкости (рис. 4) подтверждает эту аналогию. Таким образом, в области 40—70% превращения, очевидно, происходит образование зародышей трехмерной сетки и микроразделение системы на две фазы: золь — гель.

Обращает на себя внимание неизменность параметров стеклования в области превращений 70—85%. О неизменности параметров стеклования в этой области свидетельствуют следующие соображения: 1) этот интервал превращений занимает  $\sim 2$  час. времени; 2) приведенные на рис. 5 зависимости удельной скорости процесса от степени завершенности

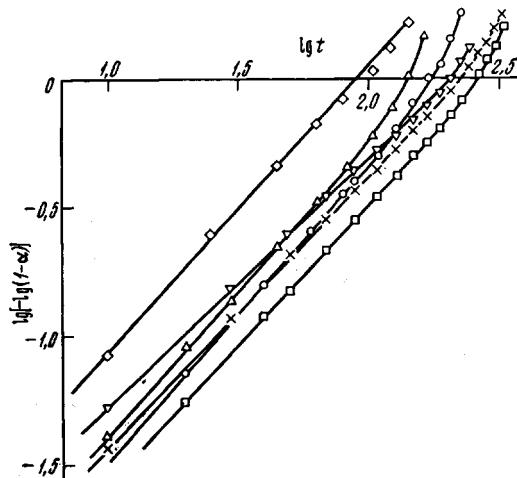


Рис. 6. Зависимость  $\text{Ig}[-\text{lg}(1-a)]$  — время  $t$ . Обозначения те же, что и на рис. 5

И, наконец, сдвиг интервала стеклования в сторону более высоких температур при значениях  $a > 85\%$  может быть связан со значительной потерей подвижности цепей в результате образования сетчатой структуры.

Изменение физических условий протекания процесса отражается на кинетике формирования сетки, о чем свидетельствует зависимость (рис. 5) удельной скорости реакции, рассчитанной согласно кинетике реакции второго порядка, от глубины превращения. Как видно из рисунка, удельная скорость реакции второго порядка сохраняет постоянство только до 45—50% превращения.

Выводы, сделанные выше, позволяют рассматривать реакцию формирования полиуретановых сеток как реакцию, идущую через образование и рост зародышей новой фазы. Такие реакции описываются известным уравнением Аврами — Ерофеева [10, 11]  $a = 1 - \exp(-Kt^n)$ , где  $a$  — доля вещества, подвергшегося превращению,  $K$  — удельная скорость процесса,  $n$  — показатель, зависящий от геометрической формы зародыша.

Если под  $a$  подразумевать долю вещества, перешедшего в гель, то уравнение Аврами — Ерофеева должно описывать кинетику структурирования системы после точки гелеобразования.

Для расчетов термограмму процесса в целом разделяли на два участка; участок до точки гелеобразования и участок после нее.

реакции показывают, что кинетика процесса образования сетки подчиняется одинаковым закономерностям для всех исследованных систем. Это дает нам основание полагать, что явления, сопровождающие формирование сетки, идентичны для большого числа систем. Кроме того, неизменность параметров стеклования в области 70—85% превращения хорошо согласуется с результатами работы [9] и позволяет допустить в соответствии с этой работой, что в этой области превращений происходит рост частиц компактной формы с сохранением подобия формы. Это может быть обусловлено преимущественной локализацией процесса на поверхности образовавшихся фрагментов сетки.

Участок после точки гелеобразования обрабатывался как самостоятельная кривая, считая в соответствии с теорией [1], что в точке гелеобразования содержание геля в системе равно нулю.

Полученные результаты представлены в координатах Аврами (рис. 6). Из рис. 6 видно, что процесс формирования полиуретановых сеток удовлетворительно описывается уравнением Аврами — Ерофеева. Найденные значения  $K$  и  $n$  приведены в таблице, из которой видно, что удельная

Значение констант  $n$  и  $K$

Полиуретан на основе	Температура отверждения, °C	$n$	$K \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	Полиуретан на основе	Температура отверждения, °C	$n$	$K \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
ППГ-2000	70	1,00	5,79	ППГ-500 ПТГФ-2000 ПТГФ-1000	70	0,95	13,6
	80	1,13	7,29		70	1,00	5,4
	90	1,01	15,9		70	1,05	7,98

скорость процесса мало зависит от химической природы и молекулярного веса полиэфиргликолей, используемых для синтеза. Однако имеется слабо выраженная тенденция понижения скорости при переходе к полиэфиргликолям с большими молекулярными весами.

### Выходы

1. Исследована кинетика образования полиуретановых сеток из макродизоцианатов различных молекулярных весов и trimetilolпропана при различных температурах, а также процесс стеклования продуктов реакции на различных этапах отверждения.

2. Установлено, что реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка только до 45—50% превращения, что связано с изменением физических условий протекания процесса.

3. После точки гелеобразования процесс формирования полиуретановых сеток удовлетворительно описывается уравнением Аврами — Ерофеева.

4. Высказано предположение, что при достижении определенной конверсии происходит микроразделение системы на две фазы.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
12 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell. Univ. Press, 1953.
2. S. Stagg, *Analyst*, 71, 5571, 1946.
3. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
4. Ю. П. Барский, Труды НИИ стройкерамики, 1953, вып. 8, 143; 1961, вып. 18, 126; 1962, вып. 20, 99.
5. Э. Кальве, А. Прат, *Микрокалориметрия*, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. P. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 1523, 1961.
7. P. Mason, *Polymer*, 5, 625, 1964.
8. Аэросил, его свойства, применение и технич. условия, изд-во «Камелляр», 1965.
9. А. Е. Нестеров, Т. Е. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
10. М. Авгами, *J. Chem. Phys.*, 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
11. В. В. Ерофеев, Докл. АН СССР, 52, 515, 1946.

### CALORIMETRIC STUDIES OF RISING OF TRIDIMENSIONAL NETWORK

T. E. Lipatova, S. A. Zubko

#### Summary

Kinetics of rising of polyurethane networks have been combined with measurements of glass temperatures on the different stages of setting. It has been proposed that at certain conversion the system is microseparated on two phases. The transition to the microheterogeneous system causes changes in kinetics of the reaction.